

**UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

**Avaliação e Remediação de Zona Contaminada por  
Hidrocarbonetos.**

**Caso de estudo: “Contaminação num armazém de  
lubrificantes”**

Maria Sofia Carmona Rodrigues Pereira da Silva

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre Integrado em Engenharia do Ambiente do perfil de Gestão e Sistemas Ambientais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Doutora Alexandra de Jesus Branco Ribeiro

Lisboa, 2008



## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível devido à autorização da Total Portugal Petróleos SA. (TOTAL) e *United Research Services Corporation* na divulgação do projecto de avaliação e remediação levado a cabo no armazém de lubrificantes explorado pela TOTAL entre 2005 e 2007. O incentivo que recebi do Engenheiro João Figueiredo, Responsável do Departamento de Qualidade, Segurança e Ambiente da TOTAL foi, sem dúvida, determinante para a conclusão deste trabalho.

Um agradecimento especial à minha orientadora, a Prof<sup>a</sup>. Doutora Alexandra de Jesus Branco Ribeiro, pela sua compreensão, disponibilidade e persistência.

Aos meus familiares e amigos obrigada pela vossa paciência e motivação.



## RESUMO

A contaminação constitui uma das principais causas de degradação do solo e encontra-se consagrada na Estratégia Temática de Protecção do Solo da Comissão das Comunidades Europeias. Segundo a Agência Europeia do Ambiente (AEA), actualmente, aproximadamente 250000 locais dos 32 países membros da AEA, encontram-se contaminados. As actividades de produção industrial e de serviços, juntamente com a indústria petrolífera constituem, a nível europeu, as principais fontes de contaminação de solos, atingindo 53% das actividades geradoras de contaminação.

Para minimizar os impactes ambientais associados à contaminação de solos, as abordagens de avaliação e remediação têm evoluído no sentido de desenvolver ferramentas para a avaliação do risco de contaminação e técnicas de remediação com maior relação custo-benefício. Procura-se, por um lado, uma abordagem de gestão do risco face ao tipo de ocupação do solo, principalmente e, por outro lado, soluções de remediação com valorização económica do local.

Neste trabalho pretende-se analisar a problemática da contaminação de solos por hidrocarbonetos, quer na fase de avaliação, quer na de remediação. Para tal, é apresentado o caso de estudo de uma contaminação do solo numa instalação de armazenagem de lubrificantes da empresa Total Portugal Petróleos SA, onde é analisada a fase de avaliação e remediação adoptada.

Neste caso de estudo foi identificada uma contaminação no solo por hidrocarbonetos de cadeias longas (predominantes em lubrificantes), que se propagou para além dos limites da instalação de armazenagem. Foi seguida uma das abordagens do referencial de Ontario "*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario*", a de avaliação de risco específica para o local. De acordo com a aplicação desta abordagem, conclui-se que a zona contaminada, para um uso industrial, não apresenta um risco inaceitável para o solo e águas subterrâneas. Contudo, a zona mais afectada foi removida (96,7 t) e, posteriormente, encaminhada como resíduo para destino adequado, em função da sua tipologia. Foi, ainda, aplicado um oxidante (Reactivo Fenton) nas paredes da zona escavada para favorecer a degradação dos hidrocarbonetos remanescentes no solo. A zona escavada foi preenchida com outro solo, onde foi garantida a isenção de contaminantes, em particular hidrocarbonetos.

## **ABSTRACT**

Contamination is a major cause of land degradation and is contemplated in the Thematic Strategy for Soil Protection of the European Commission. According to the European Environment Agency (EEA), approximately 250000 locations of the 32 EEA member countries are contaminated. At an European level, the activities of industrial production and services, together with the oil industry are the main source of soil contamination, contributing for 53% of generating activities of contamination.

To minimize environmental impacts associated with soil contamination, several approaches for assessment and remediation have been developed, as well as tools for evaluation of the risk of contamination and remediation techniques, with greater cost-effectiveness. The final purpose is to get a risk management approach which can be, mainly, adapted to the type of occupation of the site, and secondly, remediation solutions with economic return of the site.

This work aims to examine the issue of soil contamination by oil, both at the assessment as well as at the remediation. A case study of a soil contamination in a facility for storage of lubricants at the company's Total Petroleum Portugal SA. is analysed both the assessment study carried out and remediation adopted.

In this case study, a soil contamination with long hydrocarbon chains (predominant in lubricants), that spread beyond the storage facility, was identified. The "Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario" was applied and concluded that the contaminated area, to industrial use, does not present an unacceptable risk to the soil and groundwater. However, the area most affected was removed (96.7 tonnes) and subsequently deposited in a landfill in accordance to that type of waste. An oxidant (the Fenton reactive) was also used on the walls of the excavated area to promote the degradation of the oil remaining in the soil. The area was filled with another soil, in which was guaranteed the exemption of contaminants, in particular oil.

## SIMBOLOGIA E ANOTAÇÕES

AEA – Agência Europeia do Ambiente  
APA - Agência Portuguesa do Ambiente  
AQR – Análise Quantitativa de Riscos  
AREL - Avaliação de Risco Específica para o Local  
ASTM – *American Society for Testing and Materials*  
ATSDR – *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*  
BTEX – benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto, para e beta xilenos  
CCE – Comissão das Comunidades Europeias  
CLARINET – *Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies*  
DNAPL – *Dense non aqueous phase liquids*  
ELF - *Elf Industrial Lubricants*  
EPA – *Environmental Protection*  
EQM - Environmental Quality Management, Inc  
FWECCB - *Foster Wheeler Environmental Corporation and Battelle Corporation*  
Hígidus - Hígidus, Sistema de Engenharia Ambiental SA.  
IP -*Institute of Petroleum*  
LMR - *Lubricants Market Research*  
LNAPL – *Light non aqueous phase liquids*  
mb/d – milhões de barris por dia  
mg/kg – miligrama por quilo  
MEE – *Ontario Ministry of Environment and Energy*  
MEI – Ministério da Economia e Inovação  
NAPL – *Non aqueous phase liquids*  
OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo  
PAH – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos  
PCB – Bifenilos policlorados  
PLVPQ – Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos  
ppm – partes por milhão  
RBCA – *Risk Based Corrective Action*  
TPH – *Total Petroleum Hydrocarbons* - Hidrocarbonetos Totais  
TOTAL – Total Portugal Petróleos, SA  
TPHCWG - Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group  
URS – United Research Services Corporation  
VROM – Ministério Holandês de Construção, Planeamento e Ambiente  
WTIC – *Water Technology International Corporation*





## ÍNDICE DE MATÉRIAS

<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>III</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VI</b>
<b>SIMBOLOGIA E ANOTAÇÕES .....</b>	<b>VII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJECTIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3. ESTADO DA ARTE .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1 Protecção do Solo .....</b>	<b>4</b>
3.1.1 Estratégia europeia para a protecção dos solos .....	4
3.1.2 Impactes ambientais .....	6
<b>3.2 Contaminação do Solo .....</b>	<b>10</b>
3.2.1 Panorama europeu e nacional .....	10
3.2.2 Legislação aplicável .....	14
<b>3.3 Petróleo .....</b>	<b>17</b>
3.3.1 Hidrocarbonetos .....	20
3.3.1.1 Lubrificantes .....	21
<b>3.4 Toxicologia .....</b>	<b>34</b>
<b>3.5 Remediação de Solos Contaminados .....</b>	<b>37</b>
3.5.1 Metodologia de avaliação de locais contaminados .....	37
3.5.2 Técnicas de remediação para solos contaminados com hidrocarbonetos .....	43
3.5.2.1 Processos de biorremediação .....	46
3.5.2.2 Processos físico-químicos .....	51
3.5.2.3 Processos térmicos .....	58
3.5.2.4 Processos de solidificação e estabilização .....	59
<b>4. CASO DE ESTUDO “CONTAMINAÇÃO NUM ARMAZÉM DE LUBRIFICANTES” .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1 Enquadramento Histórico .....</b>	<b>61</b>
<b>4.2 Características da área e das instalações .....</b>	<b>64</b>
4.2.1 Morfologia do terreno .....	64
4.2.2 Pavimento .....	64
4.2.3 Drenagem .....	65
4.2.4 Captações de água subterrânea .....	65
4.2.5 Zona Envolvente .....	66
4.2.6 Geologia .....	66
4.2.7 Hidrogeologia .....	67

4.2.8 Receptores sensíveis.....	68
4.2.9 Potenciais fontes de contaminação .....	68
<b>4.3 Metodologia Aplicada.....</b>	<b>70</b>
4.3.1 Avaliação inicial .....	70
4.3.2 Avaliação detalhada do local .....	71
4.3.3 Análise quantitativa de risco .....	94
4.3.4 Plano de trabalhos de remediação .....	98
4.3.5 Avaliação final .....	110
<b>5. ANÁLISE CRÍTICA DO CASO DE ESTUDO .....</b>	<b>112</b>
<b>5.1 Recomendações .....</b>	<b>116</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>117</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>119</b>
<b>8. ANEXOS .....</b>	<b>125</b>
<b>Anexo 1 Registos relativos à área do caso de estudo .....</b>	<b>127</b>
<b>Anexo 2 Informação relativa à fase de avaliação de risco específica do local .....</b>	<b>133</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Abordagem à gestão da contaminação .....	6
Figura 3.2 – Ilustração do modelo conceptual: Fonte-Trajecto-Alvo .....	8
Figura 3.3 - Actividades geradoras de contaminação de solos na Europa .....	10
Figura 3.4 – Contaminantes presentes no solo na Europa.....	11
Figura 3.5 – Progresso na gestão de locais contaminados na Europa .....	12
Figura 3.6 – Distribuição geográfica dos estabelecimentos abrangidos pelo Decreto-Lei n.º 164/2001 (Seveso II), em 31 de Dezembro 2006 .....	13
Figura 3.7 - Distribuição do consumo energético nacional 2005 .....	17
Figura 3.8 - Esquema da destilação fraccionada do petróleo.....	18
Figura 3.9 - Cromatograma obtido por cromatografia gasosa, mostrando as gamas aproximadas de “hidrocarbonetos” para diferentes produtos petrolíferos .....	20
Figura 3.10 – Distribuição vertical das diferentes fases dos hidrocarbonetos .....	30
Figura 3.11 – Progressão de um derrame típico de produtos petrolíferos derramado a partir de um reservatório enterrado .....	31
Figura 3.12 – Processo genérico de avaliação de um local .....	38
Figura 3.13 – Técnicas de remediação.....	44
Figura 3.14 – Operação típica de Landfarming .....	48
Figura 3.15 – Representação do processo de Bioventilação .....	49
Figura 3.16 – Processo de Extracção de Vapor combinado com <i>Air Sparging</i> .....	53
Figura 3.17 – Sistema típico de Extracção de Dupla Fase .....	57
Figura 4.1 - Representação da ocupação do armazenamento entre 1989 e 1999 .....	62
Figura 4.2 - Localização dos 8 pontos de sondagem relativos ao primeiro programa de amostragem .....	78
Figura 4.3 - Localização dos pontos de sondagem relativos ao primeiro e segundo programa de amostragem .....	79
Figura 4.4 - Localização do conjunto de pontos de sondagem relativos aos três programas de amostras .....	80
Figura 4.5 - Resultados analíticos das concentrações de TPH C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> das amostras de solos analisadas .....	81
Figura 4.6 - Resultados analíticos das concentrações de TPH C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> das amostras analisadas .....	82
Figura 4.7 - Resultados analíticos das concentrações dos compostos de PAH analisados.....	83
Figura 4.8 - Resultados analíticos das concentrações de PAH das amostras analisadas no 3º Programa de Amostragem .....	84
Figura 4.9 - Resultados analíticos das concentrações de metais pesados das amostras analisadas no 1º Programa de Amostragem.....	85
Figura 4.10- Resultados analíticos das concentrações de PAHs obtidas nas amostras sujeitas ao <i>TerrAtest</i> .....	86
Figura 4.11 - Resultados analíticos das concentrações de pesticidas orgânicos clorados, compostos orgânicos vários, ftalatos e PCB obtidas nas amostras sujeitas ao <i>TerrAtest</i> .....	87
Figura 4.12 - Resultados analíticos das concentrações de Metais Pesados obtidas nas amostras sujeitas ao <i>TerrAtest</i> .....	88
Figura 4.13 - Extensão da área afectada pela contaminação de solos .....	93
Figura 4.14 – Representação do modelo conceptual do local. ....	95
Figura 4.15 - Extensão de toda a área afectada pela contaminação de solos .....	101
Figura 4.16 – Perfil com identificação da zona a remover .....	104
Figura 4.17 – Solos escavados na zona mais afectada pela contaminação .....	105
Figura 4.18 – Zona de solos removidos do sistema de drenagem de águas pluviais .....	105
Figura 4.19 – Localização dos pontos de amostragem nas paredes de escavação .....	106
Figura 4.20 - Resultados analíticos das concentrações de PAH das amostras analisadas das paredes de escavação. ....	107
Figura 4.21 - Resultados analíticos das concentrações de TPH das amostras analisadas das paredes de escavação. ....	108
Figura 4.22 – Aplicação de solução oxidante (reagente de <i>Fenton</i> ) .....	109

Figura 4.23 – Fases de preenchimento, compactação, substituição parcial do sistema de drenagem de águas pluviais e repavimentação da zona escavada. ....	110
Figura A 1 - Planta de localização das instalações de armazenagem exploradas pela TOTAL .	128
Figura A 2 – Fotografia aérea da zona onde se insere a instalação de armazenagem explorada pela TOTAL, e m 1967 .....	129
Figura A 3 – Fotografia aérea da zona onde se insere a instalação de armazenagem explorada pela TOTAL, em 1989 .....	130
Figura A 4 – Localização da zona de aterro .....	131
Figura A 5 - Localização das instalações e poços de captação de água subterrânea .....	132
Figura A 6– Representação da perfuração de pontos de sondagem .....	134
Figura A 7 - Medição de compostos orgânicos voláteis <i>in situ</i> através do PID .....	135
Figura A 8 – Caixa com o testemunho de sondagem F21 .....	136

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 3.2 – Procura global por produto, volumes e quotas .....	19
Quadro 3.4 – Propriedades físico-químicas das principais fracções de alguns constituintes de lubrificantes .....	24
Quadro 3.5 – Caracterização de uma amostragem de lubrificantes por tipo de aplicação.....	25
Quadro 3.1 - Movimento e destino dos compostos orgânicos no ambiente .....	27
Quadro 3.3 – Características funcionais das propriedades dos fluidos .....	32
Quadro 3.6 – Vias de exposição típicas no ambiente para uso de solo residencial e industrial.....	34
Quadro 3.7 – Doses de referência crónicas para fracções específicas de hidrocarbonetos .....	35
Quadro 3.8 – Tecnologias de remediação para solos e águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos presentes em lubrificantes .....	46
Quadro 4.1 – Litologia geral do subsolo do terreno .....	67
Quadro 4.2 – Conjunto de compostos analisados nos Programas de Amostragem .....	74
Quadro 4.3 – Valores de referência utilizados nas amostras de solos e águas subterrâneas. ....	76
Quadro 4.4 – Valores de referência utilizados para a determinação analítica <i>TerrAtest</i> .....	77
Quadro 4.5 - Resultados analíticos das concentrações de TPH C <sub>&gt;10</sub> -C <sub>40</sub> nas amostras de águas subterrâneas .....	89
Quadro 4.6 - Resultados analíticos das concentrações de PAH na amostra de águas subterrâneas analisada.....	90
Quadro 4.7 – Identificação dos compostos que ultrapassaram os valores de referência.....	95
Quadro 4.8 – Resultados do Índice de Risco por composto para o cenário considerado .....	97
Quadro 4.9 – Técnicas de remediação consideradas .....	99
Quadro 4.10 – Dimensões da escavação .....	103
Quadro 4.11 – Tipologia dos resíduos associados ao plano de remediação .....	105
Quadro A 1– Propriedades e parâmetros de da zona afectada e de construção para os cálculos da AQR .....	137
Quadro A 2 - Propriedades do receptor e via de exposição consideradas no cenário para os cálculos do índice de risco .....	137
Quadro A 3 - Propriedades toxicológicas utilizadas nos cálculos do índice de risco para o cenário considerado.....	138



# 1. INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera e as suas actividades associadas, tais como a armazenagem e transporte, constitui um dos principais sectores gerador de contaminação de solos na Europa, onde os hidrocarbonetos são o principal contaminante. A nível nacional apesar de ser reconhecido pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) que as indústrias, depósitos de armazenamento de produtos químicos e distribuição de combustíveis constituem zonas vulneráveis à contaminação de solos, não são conhecidos os números globais de locais contaminados.

Em 2006 o solo - recurso não renovável - foi alvo de desenvolvimento europeu de uma estratégia temática de protecção do solo, onde a contaminação do solo é referida como uma das principais ameaças de degradação a que os solos europeus estão sujeitos. Contudo, a nível nacional não existe legislação específica de avaliação e remediação de locais contaminados, conduzindo o sector industrial a uma arbitrariedade no que diz respeito à adopção de metodologias de avaliação e remediação de locais contaminados, nomeadamente solos.

O comportamento dos hidrocarbonetos como contaminante no solo varia em função da composição do solo e das características físico-químicas do tipo de hidrocarbonetos. Os processos de volatilização, sorção e dissolução a que os hidrocarbonetos estão sujeitos no solo variam em função do tipo de hidrocarbonetos. Os lubrificantes são constituídos principalmente por cadeias longas de carbono e hidrogénio, o que confere elevada viscosidade, reduzida mobilidade e volatilidade, e são geralmente líquidos não miscíveis menos densos que a água (LNAPL - *Light non aqueous phase liquids*). Algumas destas características puderam ser distintas em função dos aditivos utilizados nos lubrificantes para determinados usos específicos.

Pretende-se neste trabalho efectuar uma análise crítica ao caso de estudo apresentado de uma avaliação ambiental e remediação aos solos contaminados num armazém de lubrificantes, que por motivos de optimização logísticos foi desactivado e entregue ao proprietário.

A metodologia adoptada para a avaliação do risco considerada no caso de estudo é analisada nas fases de avaliação inicial, avaliação detalhada (incluindo a análise quantitativa de riscos), plano de trabalhos de remediação e conclusões; sendo também apresentadas as principais técnicas de remediação mais recomendadas para contaminações por hidrocarbonetos predominantes em lubrificantes.

O enquadramento histórico das instalações, as características da área e das instalações e respectiva metodologia aplicada em todas as fases do projecto permitem a análise crítica ao

projecto de avaliação e remediação apresentado face ao estado da arte, sendo ainda apresentadas algumas recomendações. Esta análise crítica pretende por um lado, revelar uma amostra do que é feito a nível nacional em locais contaminados, e por outro lado mostrar as dificuldades que as empresas se deparam com a realização de trabalhos de avaliação ambiental e remediação de locais contaminados.



## **2. OBJECTIVOS**

Pretende-se com este trabalho analisar a problemática da contaminação de solos por hidrocarbonetos, quer nas fases de avaliação quer de remediação. Para tal, é apresentado o caso de estudo de uma contaminação do solo numa instalação de armazenagem de lubrificantes da empresa Total Portugal Petróleos SA, onde é realizada uma análise crítica às fases de avaliação e de remediação adoptadas.

## 3. ESTADO DA ARTE

### 3.1 Protecção do Solo

#### 3.1.1 Estratégia europeia para a protecção dos solos

A nível comunitário, até muito recentemente, as acções de protecção do solo eram de natureza indirecta, estando repartidas por muitos domínios e tendo frequentemente como objectivo principal a salvaguarda de outros meios, tais como a água, o ar e os resíduos sólidos, não formando uma política de protecção de solos coerente (CCE, 2006a).

No sentido de incentivar uma estratégia transversal de abordagem política do recurso solo, em 2002, a Comissão das Comunidades Europeias elaborou uma comunicação ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões - *Para uma estratégia temática de protecção do solo* (COM(2002)179) (CCE,2002) com o objectivo de desenvolver o empenhamento político para a protecção do solo, a fim de proporcionar uma protecção mais completa e sistemática no futuro. Esta comunicação teve o acolhimento favorável de várias instituições europeias, o que contribuiu, juntamente com o Sexto Programa de Acção em Matéria de Ambiente (Parlamento Europeu e do Conselho, 2002), para o desenvolvimento de uma Estratégia Temática de Protecção do Solo, que ficou estabelecida em 2006 com a Comunicação - COM(2006) 231 final, de 22 de Setembro.

O solo, sistema complexo, vivo e dinâmico, constitui um interface entre todos os sistemas terrestres, a atmosfera e a hidrosfera. Este sistema solo, no seu corpo tridimensional, é constituído por uma fracção sólida, essencialmente rica em matéria mineral, mas onde a matéria orgânica desempenha um papel fundamental juntamente com água, ar e organismos vivos. O seu processo de formação extremamente lento faz com que o solo seja considerado um recurso não renovável à escala de vida do homem.

Um dos pontos relevantes do primeiro documento da Comissão das Comunidades Europeias (CCE, 2002), foi a identificação das cinco funções do solo, bem como do reconhecimento das principais ameaças à qualidade do solo, tal como a seguir se refere:

#### **Funções do solo:**

- produção alimentar e de outra biomassa,
- armazenagem, filtragem e transformação,
- habitat e banco de genes,
- ambiente físico e cultural para a humanidade, e

- fonte de matérias-primas.

### **Ameaças à qualidade do solo**

- a erosão,
- a diminuição do teor em matéria orgânica,
- a contaminação local e difusa,
- a impermeabilização (causada pela construção de habitações, estradas e outras infra-estruturas),
- a compactação (causada por uma pressão mecânica devida a máquinas pesadas, sobrepastoreio, actividades desportivas),
- a diminuição da biodiversidade,
- a salinização (acumulação excessiva de sais solúveis de sódio, magnésio e cálcio), e
- as cheias e desabamentos de terras.

Em 2006 com a aprovação do documento final (CCE, 2006a) pretende-se implementar esta estratégia de modo a garantir a protecção e utilização sustentável do solo, com base nos seguintes princípios orientadores:

- (1) Prevenir uma maior degradação do solo e preservar as suas funções nas situações em que:
  - o solo é utilizado e as suas funções são exploradas, sendo, portanto, necessário tomar medidas relativas aos modelos de utilização e gestão de solos, e
  - o solo funciona como sumidouro/receptor dos efeitos de actividades humanas ou fenómenos ambientais, sendo necessário tomar medidas na fonte;
- (2) Reabilitar os solos degradados, garantindo um nível de funcionalidade mínimo coerente com a sua utilização actual e prevista, tendo assim igualmente em conta os custos da reabilitação do solo.

Para garantir uma abordagem global da protecção do solo é proposta pela Comissão uma Directiva-Quadro que obrigue os Estados-Membros a tomarem medidas específicas para lutar contra as ameaças que pesam sobre o solo, mas dá-lhes total liberdade quanto à forma de o fazerem. Isto significa que compete aos Estados-Membros definir a aceitabilidade do risco e o nível da ambição no que se refere às metas a atingir, e escolher as medidas para atingir essas metas.

No que se refere à contaminação, é sugerida uma abordagem nacional ou regional onde a gestão da contaminação será tratada de acordo com a seguinte abordagem (Figura 3.1) (CCE, 2006a):



**Figura 3.1** - Abordagem à gestão da contaminação (Fonte: CCE 2006a)

Com base numa definição comum de sítios contaminados (ou seja, sítios que representam um risco significativo para a saúde humana e o ambiente), na sua aplicação pelos Estados Membros e numa lista comum de actividades potencialmente poluentes, os Estados Membros terão de identificar os sítios contaminados no seu território e estabelecer uma estratégia nacional de reabilitação. Esta estratégia irá assentar numa hierarquização exacta e transparente dos sítios a reabilitar, visando reduzir a contaminação do solo e os riscos causados pela mesma e incluindo um mecanismo para financiar a reabilitação de sítios órfãos. Além disso, em caso de transacção de sítios nos quais seja desenvolvida ou tenha sido desenvolvida uma actividade potencialmente contaminante, o vendedor ou o comprador potencial tem de fornecer à administração e à outra parte na transacção, um relatório sobre o estado do solo. A directiva também abordará a prevenção da contaminação através da limitação da introdução de substâncias perigosas no solo (CCE, 2006a e CCE, 2006b). Esta proposta de Directiva-Quadro entrará em vigor com a respectiva publicação no Jornal Oficial da União Europeia.

### 3.1.2 Impactes ambientais

O sistema solo está cada vez mais submetido a fortes pressões e competições em termos de sistemas de uso pelas várias actividades económicas. Sendo um sistema vivo, complexo e dinâmico, o solo emite uma resposta que se prolonga e modifica ao longo do tempo, função da maior ou menor sustentabilidade em que se encontra relativamente a determinado sistema de uso.

De facto e, infelizmente, a prática corrente é o uso desregrado do solo, em que este está sujeito a várias ameaças acentuadas por actividades humanas tais como, práticas agrícolas e silvícolas inadequadas, actividades industriais, turismo, crescimento das zonas urbanas e industriais e

construção de equipamentos, tendo-se agravado algumas destas ameaças ao longo das últimas décadas. Estas actividades têm um impacto negativo com a consequente degradação do solo, impedindo que este desempenhe o seu vasto leque de funções e serviços de que beneficiam os homens e os ecossistemas.

Uma das ameaças que contribui para a degradação do solo é a sua contaminação. A contaminação do solo consiste na introdução de substâncias em concentrações superiores às observadas em condições naturais, não implicando necessariamente danos para o ambiente. No entanto, quando para além de concentrações superiores, se verificam fenómenos de toxicidade em qualquer organismo pode considerar-se que se está perante um caso de poluição. A contaminação pode ser originária por uma fonte bem localizada ou ser originária por uma fonte difusa (Pierzinski et al., 2000; CCE, 2006a; EPA, 2007b).

A **contaminação local** do solo está geralmente associada à exploração mineira, a instalações industriais, aterros sanitários e outras instalações, tanto em funcionamento como depois de encerrados (CCE, 2002). Considerando as instalações industriais destacam-se, de seguida, aquelas com potencial de contaminação pontual do solo, linhas de água e/ou águas subterrâneas por hidrocarbonetos que podem ser libertados para o ambiente de forma planeada, accidental ou por negligência (Pierzinski et al., 2000):

- indústria petroquímica (exploração e refinação de petróleo);
- indústria de produtos químicos e derivados, incluindo lubrificantes;
- armazenagem e trabalhos com gás;
- indústria de produção e armazenagem de produtos petrolíferos;
- docas de navios e
- postos de abastecimento.

No que diz respeito à indústria petroquímica, especialmente durante as actividades de exploração e refinação pode ocorrer libertação de petróleo para o solo em resultado de fugas em *pipelines*, meios de perfuração e reservatórios de armazenagem à superfície. Muitos combustíveis refinados, tais como a gasolina, gasóleo e *jet fuel*, são frequentemente libertados accidentalmente durante o transporte (por exemplo: marítimo, rodoviário e ferroviário) e armazenagem, assim como outros hidrocarbonetos.

A **contaminação difusa** do solo resulta geralmente de deposição atmosférica, de certas práticas agrícolas e de uma reciclagem e tratamento incorrectos, quer dos resíduos, quer das águas residuais. Das três vias de contaminação difusa do solo, a deposição atmosférica é aquela que tem mais potencial de contaminação do solo por hidrocarbonetos uma vez que tem como possíveis fontes a indústria e o tráfego automóvel (CCE, 2002). A deposição de poluentes

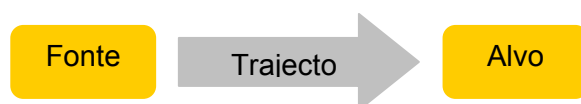
transportados pelo ar liberta nos solos contaminantes acidificantes (por exemplo: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>), metais pesados (como o cádmio, chumbo, arsénio e mercúrio), e vários compostos orgânicos (por exemplo: dioxinas, bifenilos policlorados (PCB), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH)) (CCE, 2002).

A contaminação de solos, quer seja de origem local ou difusa, tem impactes ambientais e de saúde pública, nomeadamente (CLARINET, 2002):

- na saúde humana – desenvolvimento de doenças agudas ou crónicas através das vias de exposição do contaminante,
- na qualidade da água superficial e subterrânea – com alteração das características físico-químicas da água e consequente condicionalismo do tipo de uso da água e afectação do ecossistema,
- na natureza e viabilidade de ecossistemas – alteração das suas características,
- nas condições de construção e outros materiais e de artefactos arqueológicos que se encontrem no solo, e
- no aspecto visual de um espaço.

A contaminação de solos gera também outro tipo de impactes, nomeadamente, económicos e sociais. Numa situação de contaminação de solos não devem ser apenas vistos os custos de remediação. A contaminação deve ser vista de uma forma mais ampla, incluindo nomeadamente, o valor do solo afectado e a percepção das partes interessadas (por exemplo a comunidade local e entidades públicas) (CLARINET, 2002). Os riscos para a saúde humana e ambiente da contaminação de solos e águas por hidrocarbonetos encontram-se abordados no capítulo 3.4 Toxicologia.

A contaminação por hidrocarbonetos pode ser analisada segundo o modelo conceptual Fonte – Trajecto – Alvo, identificando os potenciais riscos a que o(s) alvo(s) estão sujeitos, dependendo da maior ou menor mobilidade dos contaminantes (Figura 3.2).



**Figura 3.2** – Ilustração do modelo conceptual: Fonte-Trajecto-Alvo

O desenvolvimento do modelo conceptual é feito através de um diagrama esquemático que:

- identifica a principal fonte de contaminação no ambiente (por exemplo, as emissões a partir de fugas de um reservatório de armazenamento, ou os resíduos derramados no terreno);

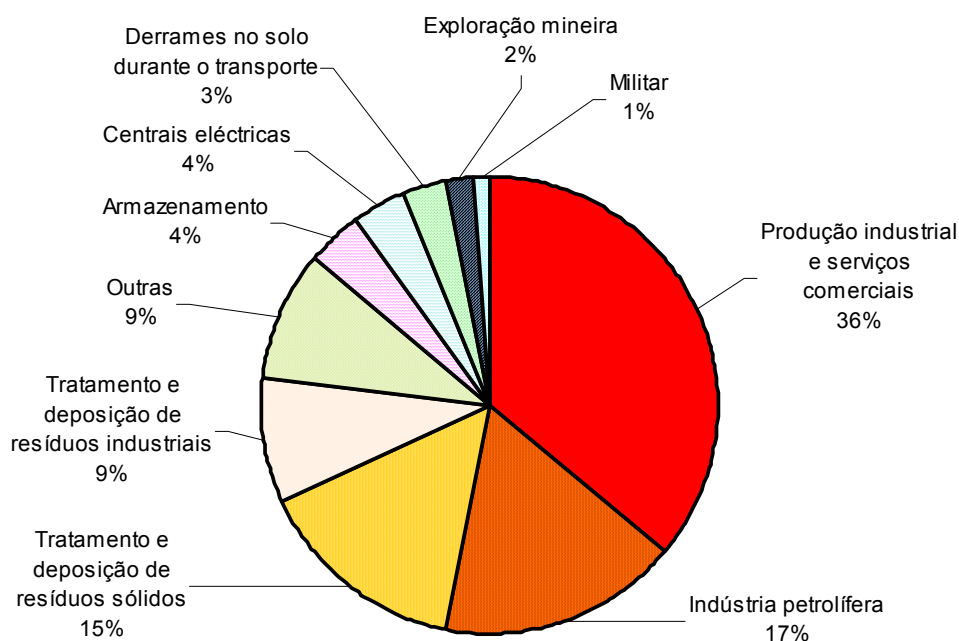
- mostra como os produtos químicos, no ponto inicial de emissão podem dispersar-se no ambiente através da identificação do(s) trajecto(s) (por exemplo, um produto químico no solo pode infiltrar-se nas águas subterrâneas ou volatilizar-se no ar);
- identifica os diferentes tipos de populações humanas (por exemplo: residentes, trabalhadores e visitantes) e outros seres vivos, que possam entrar em contacto com o meio contaminado, e
- enumera as potenciais vias de exposição (por exemplo, ingestão de água contaminada, por inalação dos produtos químicos no ar, contacto dérmico com o solo contaminado), que pode ocorrer para cada população.

Este modelo conceptual é utilizado para identificar prioridades de acção, e fazer uma avaliação dos riscos associados à recolha de dados e de actividades. É um modelo que deve ser revisto periodicamente à medida que os dados do local contaminado se tornam disponíveis (EPA, 2007c).

## 3.2 Contaminação do Solo

### 3.2.1 Panorama europeu e nacional

Segundo a Agência Europeia do Ambiente (AEA) (EEA, 2007) estima-se que, actualmente, aproximadamente 250000 locais dos 32 países membros da AEA<sup>1</sup> estão contaminados. Devido ao desenvolvimento na investigação, monitorização, recolha de dados, registos e maior experiência na avaliação de risco em solos contaminados, a AEA prevê que, até 2050 aumente em 50% o número de locais contaminados identificados. A distribuição das fontes de contaminação do solo nos sectores económicos variam de país para país, reflectindo a sua estrutura industrial, o nível de implementação de medidas de prevenção de poluição, as várias abordagens para a avaliação e gestão do risco e as diferentes classificações das actividades económicas adoptadas. Na Figura 3.3 estão identificadas as actividades responsáveis pela contaminação de solos na Europa, onde se pode verificar que as actividades de produção industrial e de serviços, juntamente com a indústria petrolífera constituem as principais fontes de contaminação de solos.



**Figura 3.3** - Actividades geradoras de contaminação de solos na Europa (Fonte: EEA, 2007)

De acordo com os dados recolhidos pela AEA, as perdas por manuseamento, fugas de reservatórios e *pipelines*, associadas a acidentes, constituem as fontes mais frequentes de

<sup>1</sup>

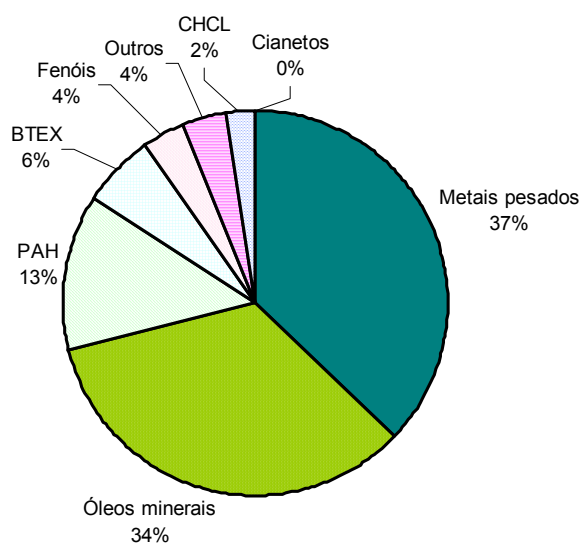
27 Estados Membros da União, Turquia, Islândia, Liechtenstein, Noruega e Suíça.



contaminação de solos e águas subterrâneas nas actividades de produção industrial e de serviços.

Apesar dos países europeus terem, provavelmente, números comparáveis de postos de abastecimento de combustíveis *per capita*, a sua importância, para a identificação de riscos significativos para a saúde humana e ambiente, varia consideravelmente. O Luxemburgo, a Letónia, a Itália e a Finlândia são os países que registam os postos de abastecimento de combustível e oficinas como as mais frequentes fontes de contaminação de solos (acima dos 50%); em alguns países, os postos de abastecimento de combustível não constam dos seus inventários nacionais (EEA, 2007).

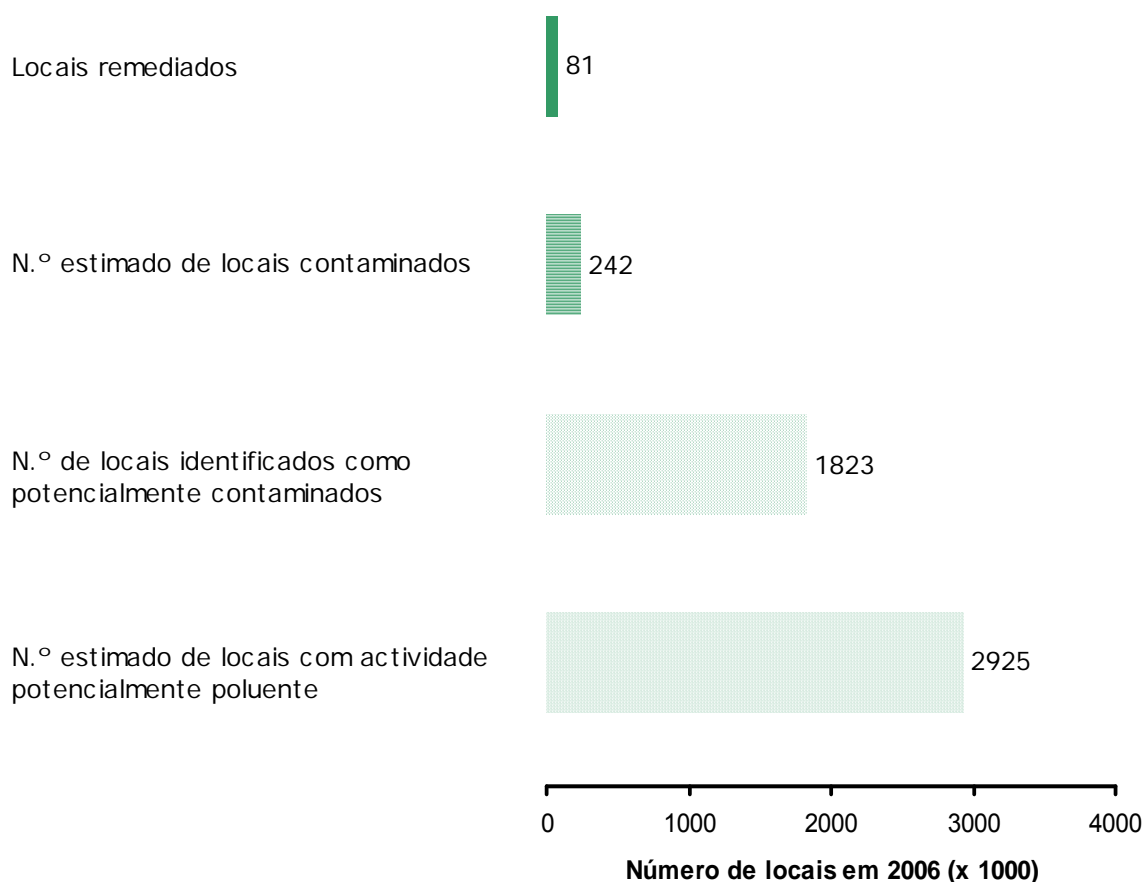
O tipo de contaminantes encontrados nos locais investigados também varia de país para país. Contudo, as estimativas globais identificam os metais pesados e óleos minerais, como os principais contaminantes dos solos europeus (Figura 3.4). Estas estimativas são baseadas na frequência com que um determinado contaminante é registado como o mais importante do local investigado. Outros contaminantes presentes incluem PAH; benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto, para e beta xilenos (BTEX); fenóis e hidrocarbonetos clorados (Figura 3.4).



**Figura 3.4** – Contaminantes presentes no solo na Europa (Fonte: EEA, 2007)

Segundo a informação recolhida pela AEA, nos últimos 30 anos foram descontaminados cerca de 80000 locais em países europeus, onde existem dados disponíveis sobre remediação. Contudo, estima-se que perto de 3 milhões de locais têm actividades potencialmente poluidoras, onde cerca de 60% destes locais estão potencialmente contaminados, tal como representado na Figura 3.5 (EEA, 2007). Grande parte destes locais contaminados constituem um passivo ambiental, uma vez que não eram considerados os riscos ambientais nas práticas e procedimentos associados às suas actividades. A tendência será para o registo de uma diminuição na taxa de novos locais

contaminados, devido ao desenvolvimento de legislação nacional e europeia comunitária mais rigorosa para as actividades potencialmente poluidoras de solos (EEA, 2007).



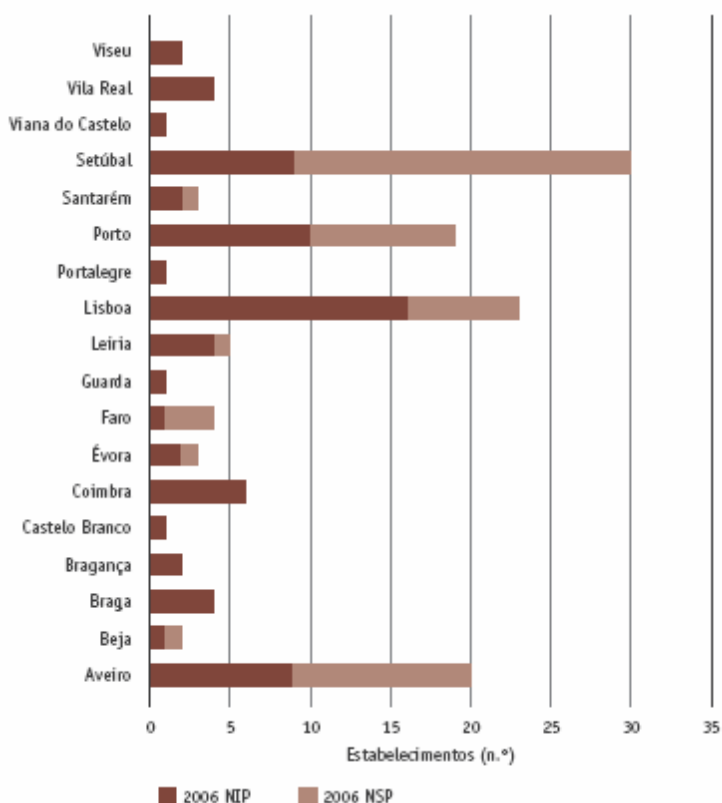
**Figura 3.5** – Progresso na gestão de locais contaminados na Europa (Fonte: EEA, 2007)

Neste momento, a aplicação do princípio “poluidor-pagador”, inserida nos princípios básicos da política ambiental<sup>2</sup>, tem sido limitada, uma vez que, devido ao histórico dessas contaminações, em grande parte dos locais contaminados, não se consegue encontrar o responsável legal pela contaminação; ou este já não existe ou é insolvente. Por esse motivo, em média, cerca de 35% dos custos de remediação são suportados pelos orçamentos públicos dos países inquiridos pela AEA.

A nível nacional, não são conhecidos os números globais sobre locais contaminados e potenciais fontes de contaminação. Contudo, segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA) é fundamentalmente no litoral que se localizam as principais indústrias, depósitos de armazenamento de produtos químicos e infra-estruturas de distribuição de combustíveis, tornando mais vulnerável esta zona do território. Do ponto de vista da distribuição geográfica, os distritos

<sup>2</sup> Tratado da União Europeia (Maastricht) de 07-02-1992

que albergam a maior concentração dos chamados “estabelecimentos Seveso <sup>3</sup>”, são Lisboa, Porto, Aveiro e Setúbal, tal como ilustrado na Figura 3.6 (APA, 2007a).



**Figura 3.6** – Distribuição geográfica dos estabelecimentos abrangidos pelo Decreto-Lei n.º 164/2001 (Seveso II), em 31 de Dezembro 2006 (Fonte: APA, 2007a)

Esta distribuição geográfica que se desenvolve preferencialmente ao longo do litoral, deve-se a factores de acessibilidade e, consequentemente, facilidade de recepção de matérias-primas e expedição de produtos. Os distritos referidos são também aqueles em que se denota um maior aumento de novos estabelecimentos (APA, 2007a), tornando estes distritos aqueles com maior risco de contaminação de solos por actividade industrial.

Em 1994 foram iniciados os primeiros estudos e acções de recuperação e reabilitação em matéria de contaminação de solos, onde se destacam, pelo seu interesse público, os seguintes (APA, 2007a):

- o do Complexo Químico de Estarreja, em que foi desenvolvido um estudo denominado “Metodologias para a recuperação de águas subterrâneas e solos”, com o principal objectivo de avaliar a extensão e a natureza da contaminação naquela área;
- a recuperação do local onde decorreu a Exposição Mundial de 1998 – *Expo 98*, onde se efectuou uma acção de remediação em grande escala de locais contaminados.

<sup>3</sup> actividades abrangidas pelo Decreto Lei n.º 254/2007 de 12 de Julho, nomeadamente actividades com processo industrial ou de armazenagens de alto risco envolvendo a emissão de substâncias perigosas

Acresce a requalificação de minas abandonadas, destacando-se neste contexto o papel da Empresa de Desenvolvimento Mineiro, Lda. (EDM) que tem desenvolvido, a partir de 2000, projectos de recuperação ambiental de zonas degradadas por antigas explorações mineiras abandonadas (EDM, 2008). Têm ainda sido desenvolvidos esforços para compilação e sistematização de informação nacional sobre locais contaminados, existindo já alguns estudos sobre a matéria. Encontra-se em fase de reformulação o inventário nacional de locais contaminados, com recurso a cartografia georeferenciada, e indicação das potenciais fontes de contaminação e contaminantes. Paralelamente, e a nível nacional, está a ser desenvolvido, no mesmo âmbito, um relatório que promove uma análise comparativa da legislação mais relevante, referente à matéria da descontaminação de solos. Estas acções visam a preparação, a curto prazo, de legislação nacional relativa à descontaminação de solos (APA, 2007a), e com a entrada em vigor da Directiva Quadro de Protecção do Solo.

### **3.2.2 Legislação aplicável**

O desenvolvimento das tecnologias de avaliação de solos contaminados e de técnicas de remediação, a crescente preocupação das comunidades sobre os riscos ambientais para a saúde humana e ambiente e a necessidade de uma maior responsabilidade ambiental no meio industrializado, em geral, tem resultado numa evolução da legislação comunitária e nacional na temática de solos contaminados. Assim, cada vez mais a componente do valor passivo ambiental de um determinado terreno é considerado para a estimativa do seu valor global. A Directiva 2004/35/CE, de 21 de Abril de 2004, relativa à responsabilidade ambiental em termos de prevenção e reparação de danos ambientais, vem estabelecer um quadro de responsabilidade ambiental baseado no princípio “poluidor-pagador”, para prevenir e reparar danos ambientais, entre os quais se incluem os danos no solo por contaminação. A directiva recomenda a utilização da metodologia de avaliação de riscos para a identificação dos danos ambientais no solo, bem como a utilização de medidas de recuperação para assegurar, no mínimo, que os contaminantes em causa sejam eliminados, controlados, contidos ou reduzidos, a fim de que o solo, contaminado, tendo em conta a sua utilização actual ou futura, aprovada no momento por ocasião da ocorrência dos danos (Anexo II da Directiva 2004/35/CE). Segundo esta directiva, cada Estado Membro deveria, até 30 de Abril de 2007, ter posto em vigor as disposições legislativas, regulamentares e administrativas necessárias para dar cumprimento à mesma, Portugal, até à data, não publicou qualquer diploma legal referente a esta directiva. A evolução das técnicas e abordagens de avaliação e gestão de risco, em solos contaminados, nos países europeus, conduzirá a abordagens mais próximas nos vários países estados membros da União Europeia.

Em 2006, o Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional publicou o Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro que estabelece o regime geral da gestão

de resíduos. Este aplica-se às operações de gestão de resíduos, que compreende entre outras as operações de descontaminação de solos. De acordo com esta legislação, os processos de descontaminação de solos devem ser sujeitos a um licenciamento de acordo com o descrito no capítulo III do mesmo decreto.

Na ausência de legislação nacional relativa à avaliação de solos contaminados, a Agência Portuguesa do Ambiente (APA, 2007b) recomenda a utilização do referencial de Ontario “*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario*” (Ministry of Environment and Energy (MEE), 1997). Este referencial apresenta três abordagens possíveis, nomeadamente:

- Referência – a recuperação do local é feita de modo a que se atinjam as condições naturais de *referência*. A utilização desta abordagem conduz à recuperação do local para níveis pré-contaminação. O referencial disponibiliza uma tabela com as concentrações de *referência* para várias substâncias consoante o tipo de uso do solo.
- Genérica – pretende-se que a recuperação do local seja feita até se atingirem níveis que são estabelecidos com base nos efeitos do contaminante na saúde humana e/ou ambiente. Esta abordagem não é apropriada para todos os casos de contaminação, uma vez que não considera condições particulares do local.
- Avaliação de Risco Específica para o Local (AREL) - pretende-se que a recuperação do local seja feita até se atingirem níveis que são estabelecidos com base nos efeitos do contaminante na saúde humana e/ou ambiente presentes no meio envolvente do local em questão.

Em Portugal, das três abordagens referidas, a de Referência não pode ser considerada como uma opção uma vez que, por um lado, os níveis de *referência* considerados neste referencial são relativos aos solos do Canadá e Portugal não tem listados quaisquer níveis de *referência*. As restantes abordagens podem ser utilizadas em Portugal, uma vez que os níveis de referência estão associados aos riscos para a saúde humana e ambiente.

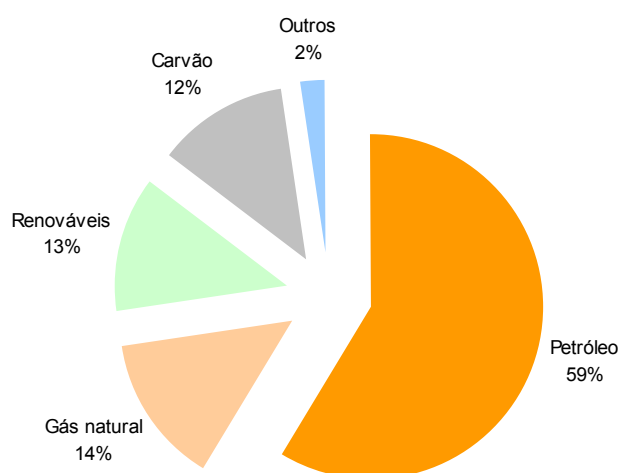
Quando comparando a abordagem genérica com a de avaliação de risco específica para o local, esta última tem a vantagem de ser uma abordagem mais “personalizada” face ao local. Para qualquer uma das abordagens é necessário o desenvolvimento do modelo conceptual, isto é, a fonte – trajecto – receptor, anteriormente apresentado (Figura 3.2).

Sendo, actualmente, a abordagem de avaliação de risco específica para o local a mais consensual na Europa e a abordagem adoptada no caso de estudo do capítulo 4 esta será alvo de desenvolvimento no capítulo 3.5.1.

Poderão ser utilizadas outras abordagem para a avaliação de solos contaminados, nomeadamente a do modelo DPSIR (*Driving forces, Pressures, Status, Impacts, Responses*), que permite uma abordagem de avaliação ambiental integrada (JOINT, 2005).

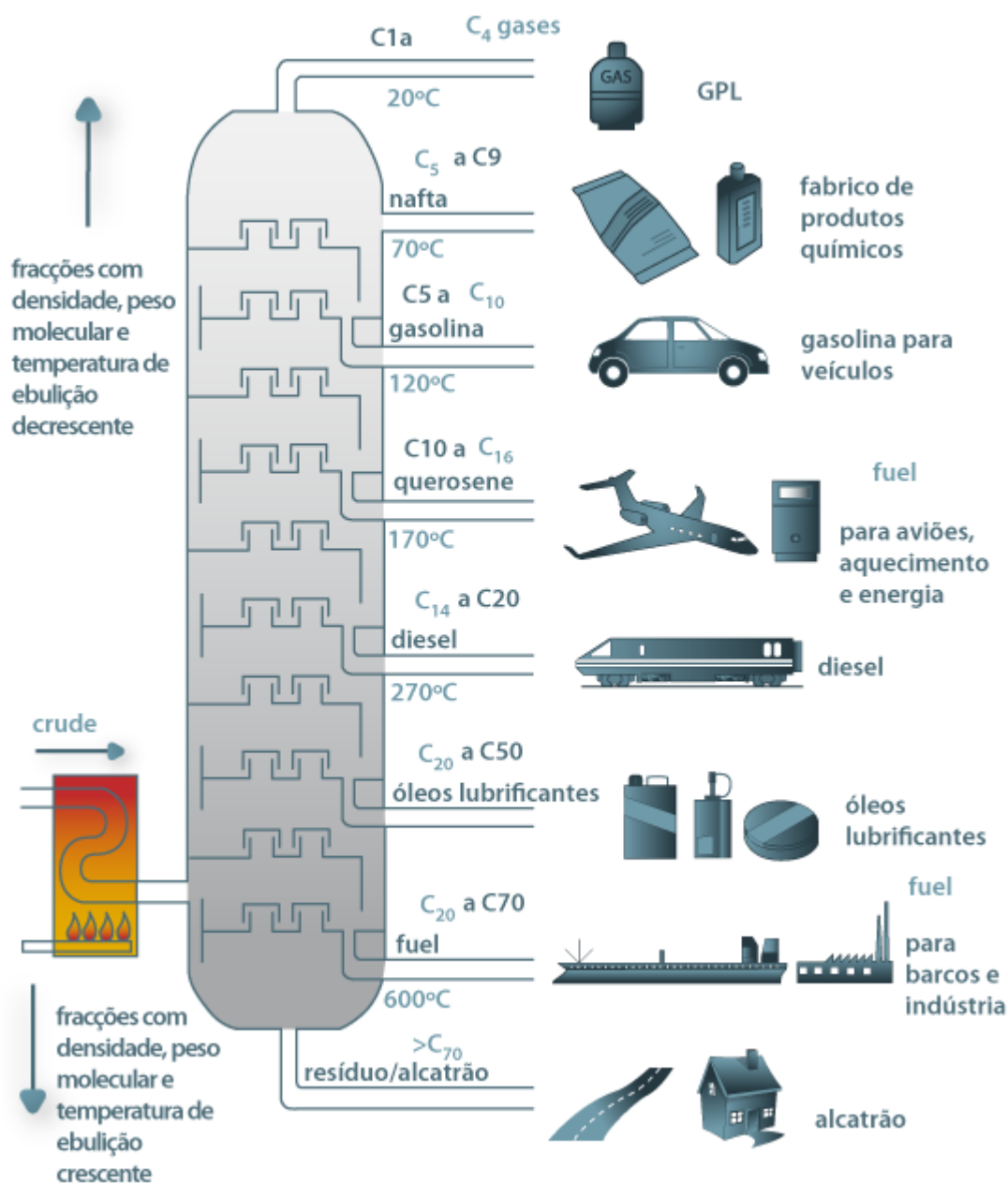
### 3.3 Petróleo

A utilização da energia tem sido fundamental para o desenvolvimento da economia mundial ao longo de muitos séculos, e continua a ser crucial para minimizar a pobreza, a expansão das oportunidades económicas, fornecendo luz, calor e mobilidade, bem como um contributo ao bem-estar do Homem. Os combustíveis fósseis proporcionam mais de 90% do total mundial das necessidades energéticas, com o petróleo como principal fonte (OPEP, 2007). Em Portugal os combustíveis fósseis correspondem a 87,2% das necessidades energéticas, das quais o país é dependente de importações (MEI, 2007). Na Figura 3.8 encontram-se distribuídas as fontes de energia por quantidade percentual consumida a nível nacional, sendo o petróleo a fonte energética principal.



**Figura 3.7** - Distribuição do consumo energético nacional 2005 (Fonte: adaptado de MEI, 2007)

O petróleo é constituído por dezenas de milhares de diferentes compostos de hidrocarbonetos e contém, ainda, derivados de enxofre e de azoto, sais e até alguma água que, após sucessivos processos de destilação fraccionada, dão origem aos principais produtos: gasolina, gasóleo, querosene, gás e lubrificantes (EPA, 1996; Sing A. et al., 2004), tal como esquematizado na Figura 3.8. Ao conjunto de processos de destilação fraccionada designa-se refinação (IP, 2000).



**Figura 3.8** - Esquema da destilação fraccionada do petróleo. (Fonte: adaptado de IP, 2000)

Segundo a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), os combustíveis fósseis continuarão a fornecer, até 2030, mais de 90% do total mundial das necessidades energéticas, sendo responsáveis por 93% do aumento da procura, para esse mesmo intervalo de tempo (2005-2030). O petróleo tem sido o principal fornecedor das necessidades energéticas mundiais nas últimas quatro décadas, e prevê-se que esta evolução não se altere. Em 2005, o petróleo representava uma quota de procura de energia de 39%, estimando-se para 2030 uma ligeira diminuição, atingindo os 36,5% de quota de procura de energia. Estudos recentes da OPEP (2007) dão conta de previsão sobre as reservas de petróleo indicam que a quantidade de petróleo disponível em 2030 (117,6 milhões de barris de petróleo por dia (mb/d)) será suficiente para as necessidades estimadas (116–118 mb/d) (OPEP, 2007).



Tendo em conta as possibilidades limitadas de combustíveis alternativos e o aumento da necessidade de mobilidade em todo o mundo, o sector de transportes é aquele com maior procura de petróleo. Por outro lado, no sector industrial, apesar de uma estabilização na procura de petróleo nos países desenvolvidos, o aumento desta procura nos países em desenvolvimento constitui um peso importante para o aumento da procura de petróleo regional no sector industrial. A urbanização dos países em desenvolvimento também contribuirá para o aumento da procura de energia, salientando-se que o consumo *per capita* de petróleo na cidade é, em média, 20 vezes superior ao de uma população rural (OPEP, 2007). Portugal, à semelhança de outros países desenvolvidos, regista a maior procura de energia no sector dos transportes e no sector industrial (MEI, 2007).

O Quadro 3.1 resume as estimativas de procura em quantidade (em mb/d) e quotas (em %) por produtos derivados do petróleo. Da análise a este Quadro pode-se verificar que a maior procura tende para os produtos petrolíferos mais leves, nomeadamente gasóleo e gasolina, que tal como referido anteriormente, se deve ao aumento da procura no sector dos transportes (OPEP, 2007).

**Quadro 3.1 – Procura global por produto, volumes e quotas**

Produto	Procura mb/d				Quota de procura %			
	2005	2010	2020	2030	2005	2010	2020	2030
Gasóleo	22,2	25,0	31,1	37,8	26,7	27,9	30,1	32,1
Gasolina	21,4	22,7	25,1	27,8	25,7	25,3	24,3	23,6
Combustível residual*	10,9	11,1	11,3	11,4	13,1	12,4	11,0	9,7
Outros**	8,7	9,0	9,8	10,3	10,4	10,1	9,5	8,8
Gás de Petróleo Liquefeito (GPL)	6,4	7,1	8,5	10,0	7,7	7,9	8,2	8,5
Querosene	6,4	6,9	7,7	8,5	7,7	7,7	7,5	8,3
Nafta	5,4	6,1	7,8	9,8	6,5	6,8	7,5	8,3
Etano	1,7	1,8	2,0	2,2	2,0	2,0	2,0	1,8
<b>Total</b>	<b>83,3</b>	<b>89,8</b>	<b>103,5</b>	<b>117,6</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

\* Inclui a refinação de óleo de combustível.

\*\* Inclui betumes, lubrificantes, ceras, gás de refinaria, coque, enxofre, utilização directa do petróleo bruto, etc.

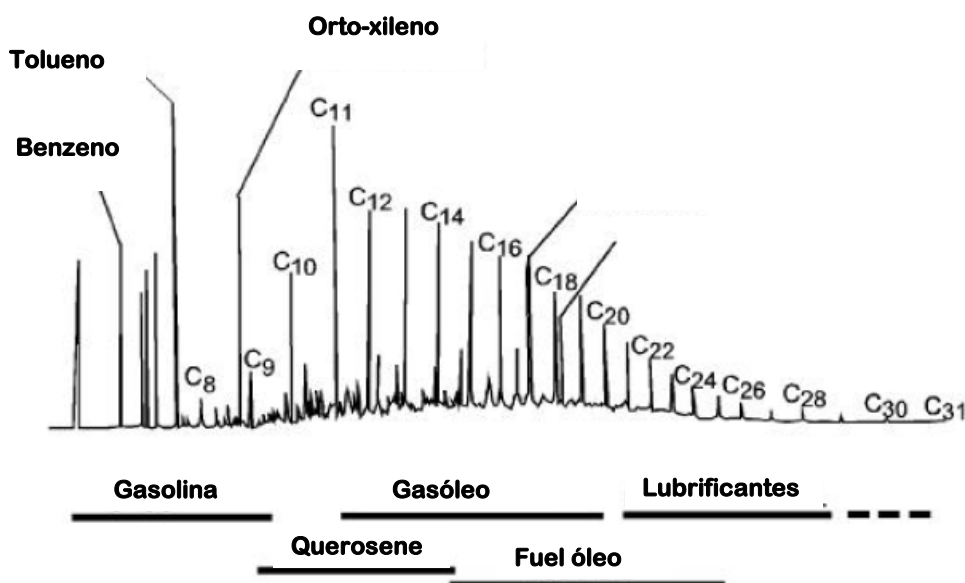
(Fonte: OPEP, 2007)

### 3.3.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos, derivados de petróleo, são refinados em vários produtos petrolíferos através de vários processos, e constituídos por uma mistura de várias centenas de compostos. Estes produtos têm características físicas e químicas que diferem de acordo com o tipo de petróleo bruto e subsequentes processos de refinação utilizados. Vários exemplos de produtos petrolíferos refinados incluem (EPA , 1996):

- Gasolinas;
- Produtos de destilação média;
- Fuel óleos pesados e lubrificantes.

A Figura 3.10 apresenta um cromatograma obtido por cromatografia gasosa, mostrando as gamas aproximadas de “hidrocarbonetos”, onde os diferentes produtos se encaixam. Quando são encontrados compostos fora da gama retratada são geralmente considerados como contaminantes de outros produtos. Por exemplo, o combustível para motores a gásóleo pode conter pequenas quantidades de benzeno e outros hidrocarbonetos leves (EPA, 1996).



**Figura 3.9** - Cromatograma obtido por cromatografia gasosa, mostrando as gamas aproximadas de “hidrocarbonetos” para diferentes produtos petrolíferos (Fonte: adaptado de EPA, 1996)

As **gasolinas** são constituídas por compostos de hidrocarbonetos e outros aditivos químicos, tais como o álcool e éteres. As gasolinas têm geralmente entre 4 a 10 átomos de carbono por molécula, facto que lhes confere um peso molecular baixo, contribuindo esta característica para:

- uma elevada mobilidade,

- uma elevada volatilidade,
- uma baixa viscosidade, e
- uma moderada solubilidade na água.

Os compostos de BTEX são os mais frequentes nas gasolinas. No entanto, devido às suas características de elevada volatilidade, solubilidade e de biodegradação, são os primeiros a desaparecer da fase livre da pluma de contaminação (EPA, 1996).

Os **produtos de destilação média** (por exemplo: gasóleo, querosene, jet fuel, fuel óleo leve) podem conter cerca de 500 compostos, que apresentam geralmente entre 9 a 20 átomos de carbono por molécula. Assim, o peso molecular destes produtos é superior ao das gasolinas e, a sua maior densidade contribui para propriedades tais como:

- uma menor mobilidade,
- uma menor volatilidade, e
- uma menor solubilidade na água.

A nível molecular, os **fuel óleos pesados e lubrificantes** têm mais de 14 átomos de carbono facto que lhes confere características como:

- elevada viscosidade,
- insolubilidade na água, e
- reduzida mobilidade e volatilidade.

Quanto maior o peso molecular destes produtos maior a sua persistência. Em contaminações antigas, e à semelhança do verificado com gasolinas e produtos de destilação média, na presença de óleos pesados e lubrificantes menos densos, estes são mais rapidamente biodegradados e dispersos, permanecendo apenas de forma residual (EPA, 1996). O petróleo bruto e combustíveis pesados podem apresentar concentrações significativas de enxofre, azoto e oxigénio. No petróleo bruto e óleos residuais também podem ser encontrados metais tais como o vanádio e o níquel (TPHCWG, 1998).

### 3.3.1.1 Lubrificantes

Os lubrificantes são produtos complexos, que para além da sua componente base em hidrocarbonetos (isto é, óleo base) podem conter aditivos para uma vasta gama de aplicações (ELF, 1992; EPA, 1999a), de uma forma geral, os lubrificantes são constituídos por 70 a 90% de óleo base e 10 a 30% de aditivos (TOTAL, 2007). Os lubrificantes têm como principal objectivo separar partes móveis, de forma a reduzir o seu atrito, que provoca calor e desgaste superficial, e ainda eliminar partículas associadas (LMR, sd; TOTAL, 2007), por isso são utilizados em motores,

equipamentos mecânicos, circuitos hidráulicos, transmissões, circuitos de travagem, sistemas de engrenagem e em moto-serras (TOTAL, 2007).

Existem entre 5000 e 10000 formulações diferentes de lubrificantes para satisfazer as necessidades de mais de 90% de todas as aplicações lubrificantes. O desenvolvimento de lubrificantes está ligado às aplicações específicas e métodos de aplicação (TOTAL, 2007).

Em função da sua composição, os óleos podem-se distinguir em três categorias: óleos minerais, óleos sintéticos e óleos semi-sintéticos. Os óleos minerais resultam da destilação do petróleo, os óleos sintéticos resultam de processos químicos de síntese, que envolvem a construção artificial de moléculas a partir de diferentes componentes. Os óleos semi-sintéticos resultam da mistura entre óleos base e componentes sintéticas (LMR, sd; TOTAL, 2007).

Os processos de refinação do petróleo têm sido aperfeiçoados de modo a melhorar as propriedades naturais e características dos óleos base. No entanto, estes desenvolvimentos não têm sido suficientes para a obtenção de produtos finais com a qualidade requerida face às necessidades do mercado. Por este motivo, são adicionados aos óleos base outros componentes, tais como os aditivos, com diferentes naturezas químicas, cujo objectivo é melhorar as propriedades existentes ou acrescentar novas funcionalidades ao lubrificante (ELF, 1992; TOTAL, 2007). A constituição destes aditivos varia, em função das necessidades de aplicação do produto final, podendo ser constituído por (ELF, 1992):

- produtos químicos;
- ésteres, isto é gorduras de origem animal ou vegetal, a fim de proporcionar aos óleos minerais a lubricidade necessária para algumas aplicações;
- lubrificantes sólidos, principalmente grafite e molibdénio, e
- vários produtos petrolíferos (por exemplo. parafina, cera e solventes).

No passado, alguns lubrificantes utilizavam como aditivos os PCB para melhorar a resistência térmica ou outras propriedades do lubrificante (ATSDR, 1997). Por isso, a presença de PCB em locais contaminados poderá ser um indicador de uma contaminação antiga ou de um lubrificante já não comercializado.

Para além de lubrificantes novos, também se podem encontrar, em instalações de armazenagem de lubrificantes, lubrificantes usados com as características iniciais alteradas resultante da sua utilização.

Os lubrificantes podem encontrar-se acondicionados nas seguintes formas:

- reservatórios aéreos;

- reservatórios enterrados;
- embalagens metálicas (por exemplo tambor), e
- embalagens de plástico.

As potenciais fontes de contaminação numa instalação de armazenagem de lubrificantes consistem em:

- fugas em reservatórios aéreos ou enterrados;
- fugas no sistema de drenagem de águas residuais industriais, e
- derrames durante a manipulação de lubrificantes, nas operações de carga e descarga.

Num derrame de lubrificantes no solo, alguns dos componentes da mistura do lubrificante poderão permanecer à superfície do nível freático, enquanto outros poderão afundar nas águas subterrâneas. A velocidade com que estes componentes se vão deslocar vai depender de vários factores, tais como a quantidade de lubrificante derramado, quantidade de água de chuva e de escorrências sobre o derrame, e o tipo de solo (por exemplo, os lubrificantes têm maior mobilidade em solos arenosos, de que em solos argilosos). Eventualmente, os componentes dos lubrificantes são biodegradáveis, mas uma completa biodegradação poderá demorar mais de um ano (ATSDR, 1997).

A probabilidade de ocorrência de uma contaminação por lubrificantes no solo pode ser reduzida, se a instalação dispuser de meios de controlo e prevenção tais como: impermeabilização de solos na área de armazenagem e movimentação de lubrificantes, utilização de meios adequados para a manipulação das embalagens de lubrificantes, sistema de contenção para situações de sobreenchimento de reservatórios aéreos, kits de contenção de derrames adequados para os produtos armazenados e manutenção preventiva de infra-estruturas, incluindo reservatórios e sistemas de drenagem.

### **Características físico-químicas dos lubrificantes**

A composição dos lubrificantes varia em função do tipo de aplicação, contudo o número de átomos de carbono encontra-se, provavelmente, no intervalo  $C_{15}$  e  $C_{50}$  (ATSDR,1997) de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH). Quanto maior o número de átomos de carbono, maior a viscosidade. O lubrificante mais refinado terá melhores propriedades de viscosidade (ou seja, elevado índice de viscosidade ou baixa dependência da viscosidade em função da temperatura) (ATSDR,1997).

Os lubrificantes são constituídos por uma mistura de alcanos (44%), cicloalcanos (29%) (TPHCWG, 1998; Singh e Ward, 2004) e compostos aromáticos (22%), aos quais são acrescentados aditivos, cuja natureza é informação confidencial das marcas de lubrificantes, que

por questões comerciais não disponibilizam essa informação. A presença de BTEX e PAH nos lubrificantes é residual, com concentrações muito reduzidas. O bário também pode estar presente mas em concentrações baixas (TPHCWG, 1998). No Quadro 3.2 apresentam-se as propriedades físico químicas das principais frações de alguns constituintes de lubrificantes.

**Quadro 3.2** – Propriedades físico-químicas das principais frações de alguns constituintes de lubrificantes

Fracção	Ponto de ebulição (°C)	Peso molecular (g/mol)	Solubilidade (mg/l)	Pressão de vapor (atm)	Constante de Lei de Henry (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Log Koc (ml/g)
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> Alifáticos	5.1E+01	8.1E+01	3.6E+01	3.5E-01	3.3E+01	2.9E+00
C <sub>&gt;6</sub> -C <sub>8</sub> Alifáticos	9.6E+01	1.0E+02	5.4E+00	6.3E-02	5.0E+01	3.6E+00
C <sub>&gt;8</sub> -C <sub>10</sub> Alifáticos	1.5E+02	1.3E+02	4.3E-01	6.3E-03	8.0E+01	4.5E+00
C <sub>&gt;10</sub> -C <sub>12</sub> Alifáticos	2.0E+02	2.0E+02	3.4E-02	6.3E-04	1.2E+02	5.4E+00
C <sub>&gt;12</sub> -C <sub>16</sub> Alifáticos	2.6E+02	1.6E+02	7.6E-04	4.8E-05	5.2E+02	6.7E+00
C <sub>&gt;16</sub> -C <sub>21</sub> Alifáticos	3.2E+02	2.7E+02	1.3E-06	1.1E-06	4.9E+03	8.8E+00
C <sub>&gt;8</sub> -C <sub>10</sub> Aromáticos	1.5E+02	1.2E+02	6.5E+01	6.3E-03	4.8E-01	3.2E+00
C <sub>&gt;10</sub> -C <sub>12</sub> Aromáticos	2.0E+02	1.3E+02	2.5E+01	6.3E-04	1.4E-01	3.4E+00
C <sub>&gt;12</sub> -C <sub>16</sub> Aromáticos	2.6E+02	1.5E+02	5.8E+00	4.8E-05	5.3E-02	3.7E+00
C <sub>&gt;16</sub> -C <sub>21</sub> Aromáticos	3.2E+02	1.9E+02	6.5E-01	1.1E-06	1.3E-02	4.2E+00
C <sub>&gt;21</sub> -C <sub>35</sub> Aromáticos	3.4E+02	2.4E+02	6.6E-03	4.4E-10	6.7E-04	5.1E+00

(Fonte:TPHCWG, 1997b)

As características dos lubrificantes variam consoante o seu tipo de óleo base: óleo mineral, sintético ou semi-sintético. As características físico-químicas dos lubrificantes mais importantes a considerar numa situação de contaminação no solo são:

- a densidade,
- a viscosidade,
- a volatilidade,
- a solubilidade em água, e
- a mobilidade no solo

Tal como anteriormente referido , a composição química dos lubrificantes comercializados é uma informação confidencial que os produtores não divulgam por questões comerciais. No entanto, os lubrificantes para motores, transmissões e sistemas hidráulicos têm de cumprir com um conjunto de especificações internacionais, nomeadamente a *Appellation des Constructeurs Européens d'Automobiles* (ACEA) e a *American Petroleum Institute* (API) (TOTAL, 2007). Algumas marcas automóveis também têm especificações próprias para autorizar a utilização de lubrificantes nos seus automóveis. Cabe à marca produtora de lubrificante adaptar e desenvolver os produtos de forma a garantir o cumprimento dessas especificações. Estas especificações visam principalmente o desempenho do lubrificante.

De modo a obter uma caracterização dos lubrificantes, como produto final, optou-se por considerar uma amostragem de produtos lubrificantes comercializados, recolhendo, das respectivas Fichas Técnicas e de alguns campos (nove e doze) das Fichas de Dados de Segurança, as seguintes características: densidade, índice de viscosidade, solubilidade em água, mobilidade no solo e volatilidade. A densidade de um lubrificante permite identificar se o produto é um líquido não miscível menos densos que a água (LNAPL - *Light non aqueous phase liquids*) ou se um líquido não miscível mais denso que a água (DNAPL - *Dense non aqueous phase liquids*), com tendência da fase livre se acumular acima do nível freático ou de se afundar para a parte inferior do aquífero, respectivamente. O índice de viscosidade, permite caracteriza-lo quanto à variação de viscosidade em função da temperatura; assim, um lubrificante com um índice de viscosidade elevado é menos afectado pela variação de temperatura, sendo por isso mais estável quanto ao seu comportamento de mobilidade.

Esta análise foi feita para uma amostra de cento e oitenta e um produtos lubrificantes, agrupados em vinte e quatro tipos de aplicações, que se encontravam no catálogo de lubrificantes comercializados pela Total Portugal Petróleos SA, em 2007. No Quadro 3.3 apresenta-se resumida essa análise.

**Quadro 3.3 – Caracterização de uma amostragem de lubrificantes por tipo de aplicação**

Aplicação	Densidade (kg/dm <sup>3</sup> a 15°C)	Índice de viscosidade	Solubilidade em água	Mobilidade no solo	Volatilização
Correntes de moto-serras	0,895	100	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Especialidades Auto e Moto	0,794-1,07	110-178	insolúvel ou solúvel	Pouca mobilidade ou móvel	Pouco volátil ou volátil
Fluidos hidráulicos especiais	0,82-0,88	155-355	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Forquilha moto	0,826-0,887	121-153	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Indústria - compressores (frigoríficos e de ar)	0,839-0,888	98-147	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Indústria - deformação de metais	0,827-0,912	130	Insolúvel ou solúvel	Pouca mobilidade ou móvel	Pouco volátil ou volátil
Indústria - desmoldantes	0,856	nd	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Indústria - engrenagens em cârter	0,8565-1,004	82-234	Insolúvel ou parcialmente solúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Indústria - ferramentas pneumáticas	0,886-0,896	100-109	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Indústria - fluidos de electrocussão	0,812	nd	Insolúvel	Pouca mobilidade	Volátil
Indústria - fluidos de protecção	0,790-0,864	nd	Insolúvel ou solúvel	Pouca mobilidade ou móvel	Pouco volátil ou volátil
Indústria - guias e barramentos	0,87-0,9	99-104	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Indústria - motores a gás	0,89-1,06	104-105	Insolúvel ou solúvel	Pouca mobilidade ou móvel	Pouco volátil
Indústria - óleos de corte inteiros	0,874-0,88	nd	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Indústria - óleos de corte solúveis	0,89-0,992	nd	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Indústria - sistemas hidráulicos	0,866-0,92	97-183	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Indústria - transmissões de calor	0,87	nd	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Indústria - turbinas	0,87-0,884	100-102	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Massa lubrificante	0,9	nd	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Motores de motos (2 e 4 tempos)	0,853-0,883	127-163	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Motores de veículos (ligeiros e pesados)	0,833-0,892	99-170	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Motores fora-de-borda	0,874-0,904	nd	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Multifunções agricultura	0,878-0,88	131-139	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil
Transmissões (automáticas, hidráulicas, mecânicas, moto e off-road)	0,85-0,91	92-102	Insolúvel	Pouca mobilidade	Pouco volátil

Analisando o Quadro 3.3 pode verificar-se que, de uma maneira geral, os lubrificantes amostrados, tal como descritos anteriormente, apresentam densidades elevadas, podendo

ultrapassar ligeiramente o valor de  $1 \text{ kg/dm}^3$ . Os lubrificantes amostrados apresentam um índice de viscosidade elevado, sendo predominantemente insolúveis, com pouca mobilidade, sendo ainda pouco voláteis. No entanto, alguns lubrificantes de aplicações no sector da indústria, nomeadamente lubrificantes para deformação de metais, engrenagens em cárter, fluidos de electrocussão e protecção, bem como lubrificantes para motores a gás, apresentam um comportamento distinto, quanto à solubilidade em água, mobilidade no solo e volatilização.

Estas características tornam os lubrificantes num contaminante com reduzida mobilidade e quando atingem a zona saturada do solo, permanecem acima do nível freático e são pouco voláteis, predominando assim nas fases livre ou residual.

### **Comportamento de hidrocarbonetos no solo**

Relativamente ao comportamento de substâncias poluentes no solo, geralmente estas estão ligadas física ou quimicamente às partículas do solo, ou podem também estar simplesmente presas em pequenos espaços entre as partículas do solo.

Concretamente, neste estudo, torna-se necessário conhecer o comportamento dos hidrocarbonetos no solo, identificando os vários processos que aí podem ocorrer. Deste modo, será possível, prever a sua mobilidade e degradação dos hidrocarbonetos no local afectado pelos processos de transferência e de degradação a que estes compostos estão sujeitos.

O Quadro 3.4 lista os processos de transferência e degradação que afectam o movimento e o destino dos compostos orgânicos. Salienta-se que, por transferência, se entendem os processos que recolocam os compostos orgânicos sem alterar a sua estrutura e que, por degradação, os processos que alteram a estrutura dos compostos orgânicos. Nos primeiros processos, são considerados o movimento físico, a volatilização, a adsorção, a absorção, a lixiviação e a erosão. Os hidrocarbonetos também podem sofrer alterações na sua estrutura química, através de processos de degradação fotoquímica, microbiana, química e de metabolismo (Pierzynski et al., 2000).



**Quadro 3.4 - Movimento e destino dos compostos orgânicos no ambiente**

<b>Processo</b>	<b>Consequência</b>	<b>Factores</b>
<b>Transferência</b>		
Movimento físico	Movimento dos composto orgânico devido à acção do vento	Velocidade do vento; dimensão das partículas do composto orgânico; distância a objectos físicos.
Volatilização	Perda do composto orgânico devido a evapotranspiração através do solo, plantas ou ecossistema aquático.	Pressão de vapor; velocidade do vento; temperatura.
Adsorção	Remoção do composto orgânico por interacção com plantas, solo e sedimentos.	Tipo e teor de argila e de matéria orgânica.
Absorção	Extracção do composto orgânico pelas raízes das plantas ou ingestão animal.	Transporte através de membranas celulares; tempo de contacto e susceptibilidade.
Lixiviação	Deslocação do composto orgânico horizontal ou verticalmente pelo solo.	Teor de água; macroporos; textura do solo; teor e tipo de argila e de matéria orgânica; quantidade e intensidade de precipitação; irrigação.
Erosão	Movimentação do composto orgânico por acção da água ou vento.	Precipitação; velocidade do vento; tamanho das partículas de argila e de matéria orgânica com compostos orgânicos adsorvidos a essas partículas
<b>Degradação</b>		
Fotoquímico	Colapso do composto orgânico por absorção de raios solares (ultravioletas).	Estrutura do composto orgânico, intensidade e duração da radiação solar; exposição.
Microbiano	Degradação do composto orgânico por microorganismos.	Factores ambientais (pH, humidade, temperatura); nutrientes; teor em matéria orgânica.
Químico	Alteração do composto orgânico por processos químicos tais como hidrólise e reacções redox.	Elevado e baixo pH, alguns factores como a degradação microbiana.
Metabolismo	Transformação química do composto orgânico após ser absorvido por plantas ou animais.	Capacidade de ser absorvido, metabolismo do organismo; interacções dentro do organismo.

(Fonte: adaptado de Pierzynski et al., 2000)

Dos vários processos de transferência e de degradação a que os hidrocarbonetos estão sujeitos os de volatilização, absorção, adsorção, químico e microbiano têm um destaque particular na identificação das técnicas de remediação mais adequadas face às características do contaminante.

A **volatilização** dos hidrocarbonetos naturais e sintéticos é responsável pela sua transferência do meio aquático e terrestre para a atmosfera. Este processo depende dos seguintes factores (Pierzynski et al., 2000):

- propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos (concentração, solubilidade, pressão de vapor, estrutura e natureza do grupo funcional e características de adsorção e absorção);
- interações com sólidos suspensos e sedimentos;
- propriedades físicas da água (profundidade, velocidade e turbulência);
- propriedades da interface água-atmosfera;
- propriedades do solo (composição do solo, porosidade, densidade, teor e tipo de matéria orgânica e argila); e
- factores ambientais (tais como, temperatura, humidade e velocidade do vento).

O tempo médio de volatilização dos hidrocarbonetos permite compreender o seu potencial impacte no ambiente, nomeadamente no que se refere à transferência do contaminante, isto é, quanto maior for o tempo médio de volatilização do contaminante, menor será a sua capacidade de transferência para a atmosfera.

Os processos de **absorção** e **adsorção** podem afectar a bioactividade, a persistência, a biodegradabilidade, a lixiviação e a volatilização dos hidrocarbonetos, contribuindo para a redução da mobilidade do composto em causa. A presença de argila e matéria orgânica funcionam como uma barreira à dispersão de hidrocarbonetos devido à sua capacidade de adsorção principalmente de hidrocarbonetos não polares (Pierzynski et al., 2000).

As reacções de hidrólise e redox são as principais transformações **químicas** a que os hidrocarbonetos podem estar sujeitos quer no solo quer na água, podendo ser catalizadas em ambos os meios, pela presença de matéria orgânica e óxidos metálicos como o ferro (Fe) e o manganês (Mn). No solo a presença de argila também parece controlar estas reacções (Pierzynski et al., 2000).

Os hidrocarbonetos podem sofrer processos de degradação através de actividades **microbianas** presente no solo ou na água. As actividades microbianas podem-se classificar consoante o destino dado ao contaminante:

- biodegradação – o contaminante é utilizado como substrato de crescimento;
- cometabolismo – o contaminante é transformado por reacções metabólicas, sem ser usado como fonte de energia;
- acumulação – o contaminante é incorporado nos microorganismos;
- polimerização – o contaminante é ligado a outro composto orgânico; e
- efeitos secundários da actividade microbiana – o contaminante é transformado por efeitos secundários (por exemplo: pH e redox)

Das várias actividades microbianas, a biodegradação é a principal actividade responsável pela transformação dos hidrocarbonetos (compostos orgânicos) em compostos inorgânicos, tais como o CO<sub>2</sub>, o H<sub>2</sub>O e os sais minerais. Esta transformação é, particularmente, favorecida na presença de bactérias heterotróficas e actinomicetas, algumas bactérias autotróficas, fungos e protozoários, ocorrendo quer em condições aeróbias, quer anaeróbias (Pierzynski et al., 2000).

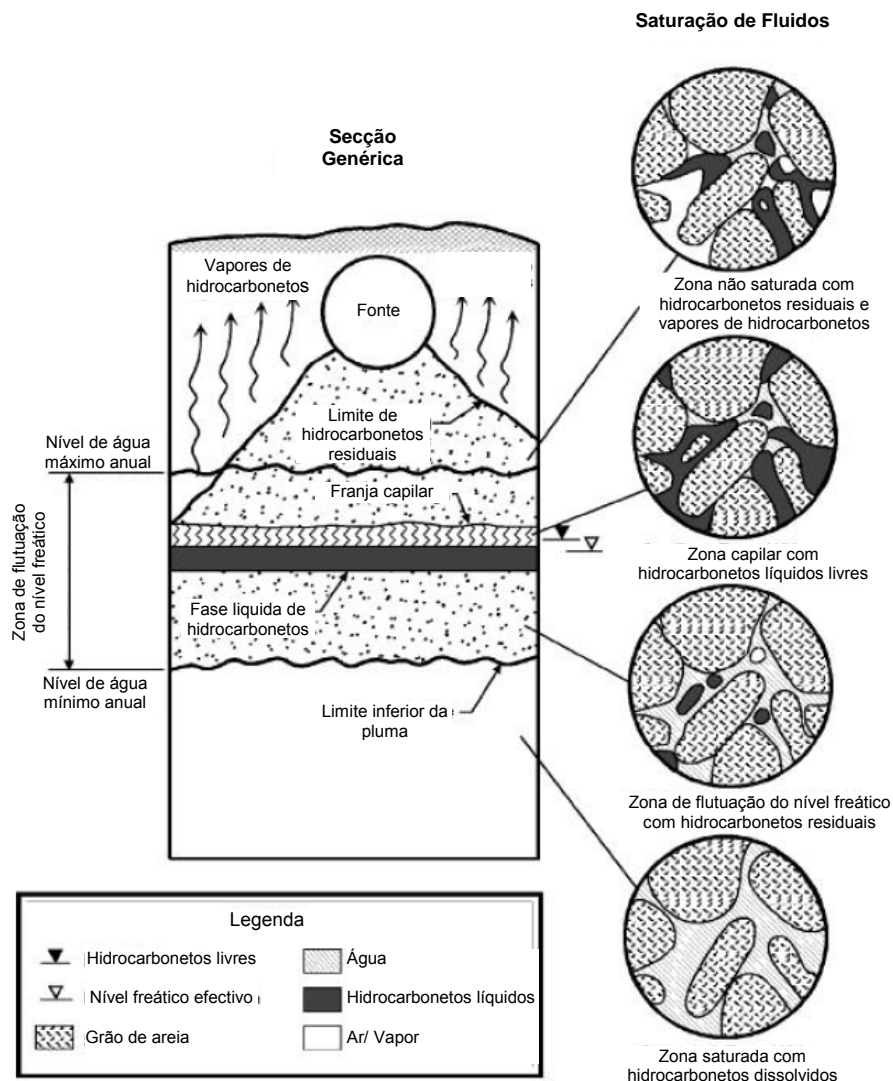
Numa situação de contaminação por hidrocarbonetos no solo, independentemente da sua fonte (por exemplos reservatório enterrado ou *pipeline*), ocorre infiltração dos hidrocarbonetos e sua interacção de diversas formas com o solo. Os vários componentes de hidrocarbonetos são sujeitos a processos de dissolução, volatilização e sorção, responsáveis pela distribuição dos hidrocarbonetos em quatro fases (EPA , 1996):

- gasosa na atmosfera do solo, na zona não saturada do solo,
- residual (adsorvidos às partículas do solo incluindo matéria orgânica e argilas) , na zona não saturada do solo,
- aquosa (dissolvido na solução do solo), na zona saturada do solo, e
- livre ou separado (hidrocarbonetos líquidos), na zona capilar do solo.

A circulação de hidrocarbonetos no solo é distinta nas zonas saturadas e insaturadas. As forças de gravidade e de capilaridade são determinantes para o movimento em profundidade dos hidrocarbonetos no solo. Quando a libertação de hidrocarbonetos no meio se faz de forma contínua, o solo pode atingir o estado de saturação e, neste caso, a pluma tende a deslocar-se em profundidade (na ausência de camadas impermeáveis) deixando um rasto de hidrocarbonetos residuais imóveis. Os hidrocarbonetos atingirão o nível freático caso o volume libertado seja superior à capacidade de retenção do solo entre a fonte de contaminação e o nível freático (EPA, 1996). Quando o volume de hidrocarbonetos libertados no solo é inferior à capacidade de retenção do solo, estes tendem a ser adsorvidos pelo complexo coloidal do solo e toda a massa contaminada ficará imobilizada.

Na fronteira entre a zona saturada e insaturada encontra-se o nível freático, onde a tensão de humidade é igual a pressão atmosférica. Abaixo do nível freático, na zona saturada, todos os poros e espaços vazios são preenchidos com água, e a tensão de humidade é maior do que a pressão atmosférica. A tensão de humidade acima do nível freático, na zona insaturada, é inferior à pressão atmosférica e a água pode ser considerada sob tensão ou sucção. Imediatamente acima do nível freático há uma zona relativamente fina – a franja capilar - que está saturada com água, mas a tensão de humidade é inferior à pressão atmosférica. A franja capilar é mais espessa num meio de granulometria fina e estreita em meios de granulometria mais grosseira. Acima da franja capilar, na zona insaturada, os espaços vazios e poros são preenchidos principalmente com o ar e volumes variáveis de água como qualquer líquido ou vapor (EPA, 1996). A Figura 3.10

ilustra a distribuição das diferentes fases dos hidrocarbonetos na subsuperfície da zona subjacente à fonte de contaminação.



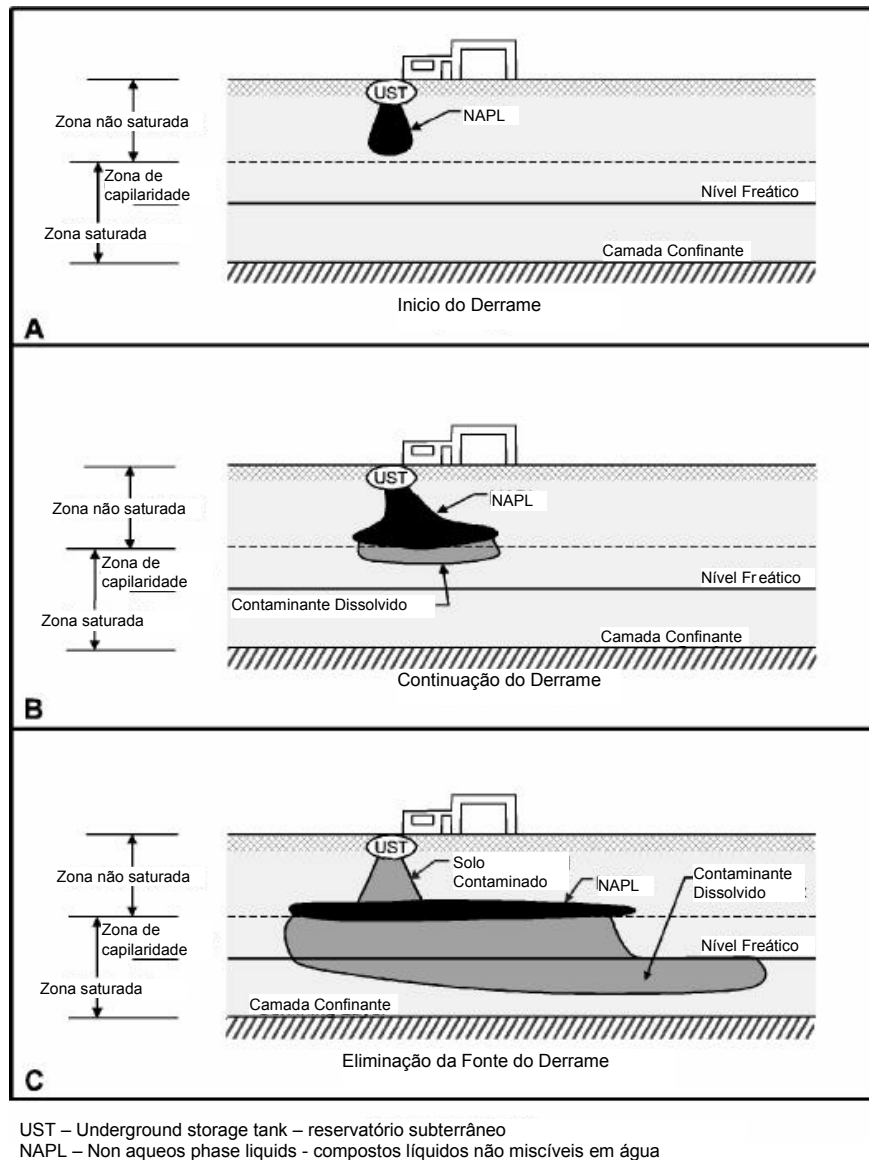
**Figura 3.10** – Distribuição vertical das diferentes fases dos hidrocarbonetos  
(Fonte: adaptado de EPA , 1996)

A Figura 3.11 ilustra o comportamento típico dos hidrocarbonetos a partir de um derrame de um reservatório enterrado. Na Figura 3.11 A) mostra a massa de hidrocarbonetos antes de atingir a franja capilar e, caso o derrame tivesse sido interrompido nesse momento, os hidrocarbonetos ficariam adsorvidos ao complexo coloidal do solo e não haveria provavelmente, acumulação de contaminante na fase livre.

Na Figura 3.11 B), o derrame continua a partir do reservatório e, atinge o volume necessário para que se inicie uma acumulação da fase livre sobre a franja capilar. Alguns constituintes solúveis do contaminante começam-se a dissolver nas águas subterrâneas.

Na Figura 3.11 C), apesar de cessada a fonte de contaminação, abaixo do reservatório subterrâneo permanecem hidrocarbonetos residuais, sobre o nível freático espalham-se os

contaminantes que se encontram em fase livre e, a pluma com os contaminantes dissolvidos vai se deslocar no sentido do fluxo da água subterrânea (EPA, 1996).



**Figura 3.11** – Progressão de um derrame típico de produtos petrolíferos derramado a partir de um reservatório enterrado (Fonte: adaptado de EPA, 1996)

Os hidrocarbonetos, tanto na fase residual e como na fase livre, volatilizam-se e dissolvem-se parcialmente para se tornarem componentes da fase de vapor do solo e das águas subterrâneas, respectivamente. A volatilização e solubilização das frações mais leves, ou seja com menor peso molecular e menor pressão de vapor, tendem a tornar a restante massa de hidrocarbonetos mais densa e menos móvel (EPA, 1996).

Quanto aos hidrocarbonetos que estão na fase de vapor, estes são muito mais móveis e podem migrar relativamente a grandes distâncias, através de trajectos preferenciais de fluxos tais como fissuras, camada de areia, e redes de tubagens de infra-estruturas. A acumulação de vapores em estruturas confinadas (por exemplo: caves e redes de águas residuais) podem, eventualmente,

causar incêndios ou explosões. Relativamente à solubilidade, os componentes de hidrocarbonetos mais solúveis irão se dissolver nas águas subterrâneas.

Quanto maior for a solubilidade dos componentes, maior será a dissolução da massa de hidrocarbonetos nas águas subterrâneas, quer acima, quer abaixo do nível freático (EPA, 1996).

A dimensão e a taxa de migração dos hidrocarbonetos depende, em parte, das propriedades do subsolo no qual ele é libertado. O subsolo pode ser de origem natural (por exemplo: material geológico sedimentar, rochas) ou de origem antropogénica, no caso de ter sido preenchido por outros materiais resultantes de actividade humana (por exemplo: material de aterro). Para determinar os trajectos possíveis de migração e respectivos tempos é necessário caracterizar o tipo e distribuição da geologia do local afectado. A porosidade e permeabilidade são as propriedades mais importantes do material geológico, uma vez que, a porosidade caracteriza a capacidade de armazenar fluídos, e a permeabilidade a de transportar fluídos (EPA, 1996).

As propriedades físicas dos fluídos mais importantes para a recuperação da fase livre e migração são a densidade, a viscosidade e a tensão superficial (Quadro 3.5). A densidade determina a tendência da fase livre se acumular acima do nível freático ou de se afundar para a parte inferior do aquífero. A maioria dos contaminantes em hidrocarbonetos tendem a acumular-se acima do nível freático, devido à sua baixa densidade. Este tipo de compostos são designados de líquidos não miscíveis menos densos que a água (LNAPL - *Light non aqueous phase liquids*). Aqueles que se afundam são designados de líquidos não miscíveis mais densos que a água (DNAPL - *Dense non aqueous phase liquids*). Na maior parte dos casos, os compostos estão incluídos na categoria LNAPL. A viscosidade é um factor que controla a mobilidade e a recuperação dos hidrocarbonetos líquidos. A tensão superficial determina a facilidade com que o material geológico humidifica e também controla (através do tamanho dos poros) a altura da elevação capilar no meio poroso. As três propriedades estão inversamente relacionadas com a temperatura (EPA, 1996).

**Quadro 3.5 – Características funcionais das propriedades dos fluidos**

<b>Propriedade</b>	<b>Significado</b>
Densidade	Os valores da densidade são utilizados para determinar se a fase livre flutua sobre a água ou se afunda.
Viscosidade	A viscosidade é uma medida de resistência de um fluído ao seu fluxo – fluidos viscosos resistem ao fluxo. Fluidos mais viscosos são mais resistentes ao fluxo que fluidos de menor viscosidade. Por exemplo, gasolina, que é menos viscosa do que o gasóleo, flui mais rápido do que o gasóleo.
Tensão superficial	A tensão superficial é responsável pela elevação capilar exibida pelos fluidos em partículas finas. A tensão superficial está inversamente relacionada com o tamanho dos poros. As partícula finas retêm mais a fase livre (saturação residual) que partículas grosseiras.

(Fonte: adaptado de EPA, 1996)

A mobilidade de fase livre no solo também depende de vários factores que são função das propriedades dos fluidos e do material geológico, sendo os mais importantes a pressão capilar e a permeabilidade relativa. A tensão capilar restringe a mobilidade da fase livre – o movimento tende a seguir percursos onde as tensões capilares são baixas, tais como em material de textura grosseira. Por outro lado, a permeabilidade é uma função do teor de humidade e também controla a mobilidade dos líquidos num meio poroso. Quando mais do que um fluido (isto é, ar, água, hidrocarbonetos) estão presentes num meio poroso, os fluidos competem pelo espaço poroso, reduzindo a permeabilidade relativa do meio e a mobilidade do fluido (EPA, 1996).

A migração dos hidrocarbonetos é fortemente afectada pelos mesmos factores que regem o fluxo das águas subterrâneas. Em geral, os hidrocarbonetos líquidos movimentam-se na mesma direcção que as águas subterrâneas, mas a uma taxa inferior, devido à maior viscosidade dos hidrocarbonetos (com excepção de gasolina) e menor permeabilidade relativamente ao meio poroso.

Muitos factores influenciam a presença e circulação da fase livre do contaminante no solo. Neste capítulo, foram apresentados os factores mais importantes a considerar para uma situação de remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos nomeadamente, gasolinas, gasóleos, fuel óleos e lubrificantes.

### 3.4 Toxicologia

A toxicologia consiste no “estudo dos efeitos adversos de substâncias químicas em sistemas biológicos”. Um dos princípios da toxicologia é o de que “a dose faz o veneno”, significando que todas as substâncias químicas são perigosas, sendo apenas uma questão de dose (citado em Goldstein e Henifin, 2000).

Para que uma dada substância possa provocar efeitos ao Homem é necessário que haja uma via de exposição. O Quadro 3.6 resume as principais vias de exposição no ambiente para uso residencial e industrial.

**Quadro 3.6 – Vias de exposição típicas no ambiente para uso de solo residencial e industrial**

Meio	Uso de solo residencial	Uso de solo industrial
Água subterrânea	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingestão oral</li> <li>• Inalação de compostos voláteis</li> <li>• Absorção dérmica através de banhos</li> <li>• Intrusão de voláteis no ar interior</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingestão oral</li> <li>• Inalação de compostos voláteis</li> <li>• Absorção dérmica</li> <li>• Intrusão de voláteis no ar interior</li> </ul>
Água superficial	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingestão oral</li> <li>• Absorção dérmica através de banhos</li> <li>• Ingestão a nadar</li> <li>• Ingestão de peixe contaminado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingestão oral</li> <li>• Absorção dérmica</li> <li>•</li> <li>•</li> </ul>
Solo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingestão</li> <li>• Inalação de partículas</li> <li>• Inalação de compostos voláteis</li> <li>• Intrusão de voláteis no ar interior</li> <li>• Exposição a água subterrânea contaminada por fugas no solo</li> <li>• Ingestão de plantas, carne ou laticínios</li> <li>• Absorção dérmica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ingestão</li> <li>• Inalação de partículas</li> <li>• Inalação de compostos voláteis</li> <li>• Intrusão de voláteis no ar interior</li> <li>• Exposição a água subterrânea contaminada por fugas no solo</li> <li>• Inalação de partículas de veículos e equipamentos pesados</li> <li>• Absorção dérmica apenas por trabalhadores de exterior</li> </ul>

(Fonte: EPA, 2007a)



A toxicologia tenta determinar em que doses, substâncias estranhas podem produzir efeitos adversos, fornecendo informações relevantes para as seguintes perguntas (Goldstein e Henifin, 2000):

1. quais os riscos para populações humanas ou para o ambiente que uma substância química ou física quando presente?
2. qual o grau de risco associado à exposição química, numa dada dose?

Para avaliar os riscos de uma dada substância no Homem e animais é geralmente necessário aplicar modelos matemáticos para calcular quantitativamente o risco estimado para a dose mínima de resposta, resultando na Dose de Referência (RfD – *Reference Dose*) e no Factor Cancerígeno (Sf – *Slope Factor*) para efeitos não cancerígenos e cancerígenos respectivamente (TPHCWG, 1997a).

No Quadro 3.7 estão apresentados os valores de Dose de Referência via oral (RfDo) e de Dose de Referência via inalação (RfDi), para várias fracções de carbono presentes em lubrificantes, com os respectivos órgãos alvo e efeitos críticos. O uso de dados misturados é preferível uma vez que considera as interacções da fracção considerada.

**Quadro 3.7** – Doses de referência crónicas para fracções específicas de hidrocarbonetos

Fracção	RfDo (mg/kg.dia)	RfDi (mg/kg.dia)	Órgão alvo/Efeito crítico
C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub> Alifáticos	5.0	5.3	Rins
C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub> Alifáticos	0.1	0.3	Fígado, sistema hematológico
C <sub>16</sub> -C <sub>35</sub> Alifáticos	2.0	Não disponível	Fígado
C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub> Aromáticos	0.04	0.06	Perda de peso
C <sub>16</sub> -C <sub>35</sub> Aromáticos	0.03	Não disponível	Rins

(Fonte: adaptado de TPHCWG, 1997a)

Uma vez que os compostos aromáticos e alifáticos, segundo a classificação do Sistema de Informação Integrado de Risco da EPA (IRIS - *Integrated Risk Information System*) pertencem ao grupo D, isto é, grupo não classificado como cancerígeno para o Homem, não têm Factor Cancerígeno (Sf) associado.

A Dose de Referência (RfD) e Factor Cancerígeno (Sf) são necessários para o cálculo dos índices de risco (IR), para compostos não cancerígenos e cancerígenos, respectivamente. Deste modo os IR são calculados através das seguintes fórmula:

#### **Compostos não cancerígenos**

$$IR_{NC} = Dose \text{ (mg/kg.dia)} \times RfD^{-1} \text{ (mg/kg.dia)}$$

Se  $IR_{NC} \leq 1$ , então o risco é aceitável

Se  $IR_{NC} > 1$ , então o risco é inaceitável

## Compostos cancerígenos

$IR_C = \text{Dose (mg/kg.dia)} \times Sf \text{ (kg/mg.dia)}$

Se  $IR_{NC} \leq 1 \times 10^{-5}$ , então o risco é aceitável

Se  $IR_{NC} > 1 \times 10^{-5}$ , então o risco é inaceitável

O risco é considerado aceitável quando o IR for no máximo  $1 \times 10^{-5}$ , para compostos cancerígenos (um caso de cancro por cada 100 000 receptores) e de 1 para compostos não cancerígenos (dose igual ou superior à dose máxima admissível); caso contrário pode-se considerar que estamos perante uma situação de risco inaceitável (EPA, 2007c).

Algumas substâncias produzem efeitos tóxicos em seres humanos ou para o ambiente, após um único episódio de libertação. Estes efeitos tóxicos são referidos como toxicidade aguda de uma substância perigosa. Outras substâncias produzem efeitos tóxicos em seres humanos ou para o ambiente, após exposição prolongada à substância, o que é chamado de toxicidade crónica (EPA, 2007a).

Para obter uma avaliação racional do perigo para a saúde de um dado contaminante, nomeadamente, lubrificante; é necessário ter informação da sua identidade e composição química. Mesmo quando é conhecida a identidade e composição química do contaminante, os resultados da avaliação do risco para a saúde contêm sempre um grau de incerteza associado, uma vez que a própria composição química do contaminante em causa pode já ter sofrido alterações, por vários motivos, nomeadamente, transformações físicas e/ou químicas decorrentes de interações entre o contaminante e o meio envolvente onde se insere (ATSDR, 1997).

## **3.5 Remediação de Solos Contaminados**

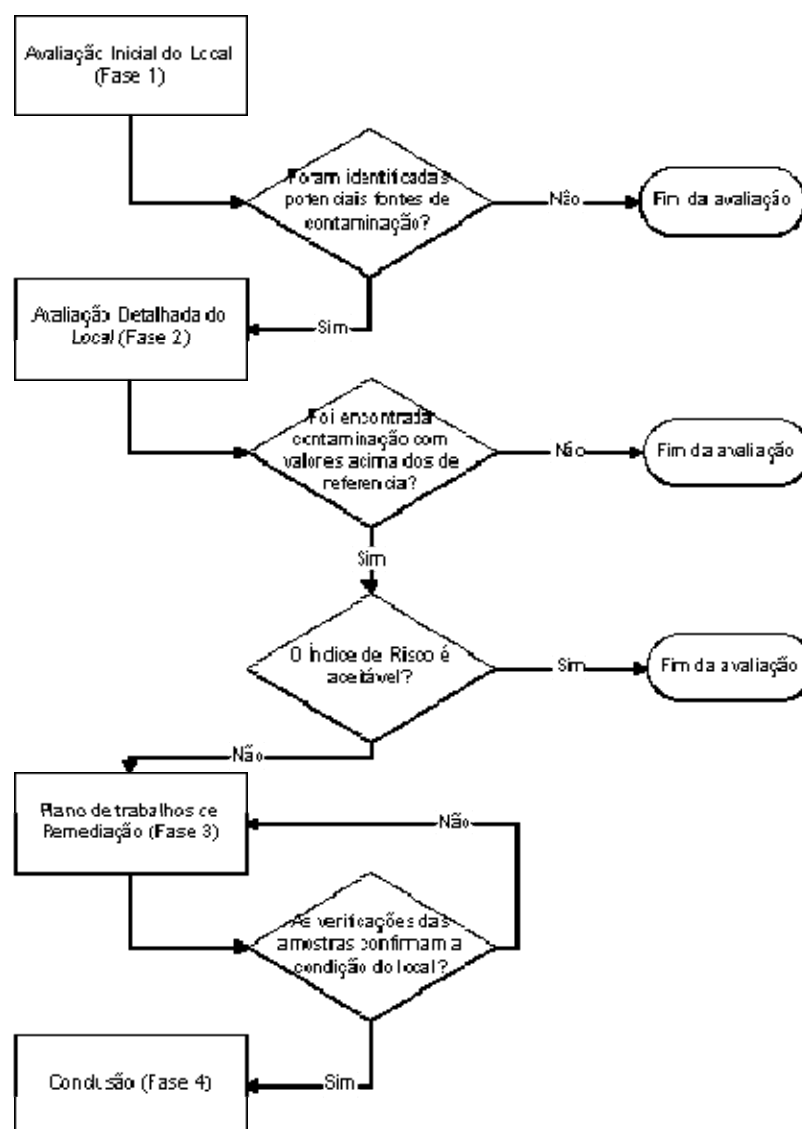
### **3.5.1 Metodologia de avaliação de locais contaminados**

A avaliação de risco avalia quantitativamente a possibilidade de impactes inaceitáveis na saúde do Homem e no ambiente. As considerações do risco são também utilizadas para decidir quais as prioridades relativamente ao tratamento dos locais contaminados. Este processo de tomada de decisão e respectivas acções é designada de gestão de risco, para o qual são considerados factores como, a adequação do solo para determinado uso, a protecção do ambiente e uma solução duradoura (Nathanail e Bardos, 2004).

O proponente da área submetida a avaliação e gestão do risco deverá, face à sua situação, ponderar a abordagem que reúna maior consenso entre as partes interessadas, nomeadamente entidades públicas, proprietários dos terrenos envolvidos, entre outros. Para garantir o máximo de confiança e credibilidade, deverá seleccionar uma entidade especializada e independente para a realização da avaliação ambiental do local.

Em Portugal até 2007 o então Instituto de Resíduos (actualmente extinto), recomendava, para a realização de processos de Avaliação de Risco para o Local, a aplicação das metodologias utilizadas no Canadá e referidas em “*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario*” (MEE, 1997a). Estes procedimentos serão utilizados como referência no caso de estudo apresentado no capítulo 4. Em 2008 a Agência Portuguesa do Ambiente, que integra este âmbito na Divisão Resíduos Sectoriais e Solos Contaminados, não faz qualquer referência sobre recomendações relativas a processos de avaliação de solos contaminados (APA, 2008).

Uma vez que todo o processo associado a um local contaminado, desde a suspeita de contaminação até à sua descontaminação ou remediação, é um processo dispendioso e que pode ser extremamente moroso, para além de poder envolver riscos imediatos, quer ambientais, quer de saúde pública, todo o processo de avaliação do local deve ser optimizado em termos de estrutura e planeamento. Este processo pode ser genericamente estruturado em quatro etapas, tal como ilustrado na Figura 3.12.



**Figura 3.12** – Processo genérico de avaliação de um local  
(Fonte: adaptado de MEE,1997)

### Fase 1 – Avaliação inicial

Nesta avaliação inicial, pretende-se recolher o máximo de informação possível, quer actual quer passada, de modo a identificar actuais ou potenciais fontes de contaminação. É esta informação que vai determinar a necessidade de investigação mais detalhada no local. Quanto mais completa e rigorosa for essa informação, maior o grau de confiança para a realização da próxima etapa.

A informação a recolher é de natureza essencialmente documental, indicando-se, em seguida, alguns exemplos:

- relatórios históricos na posse do proprietário ou na de outras entidades, incluindo fotografia aérea do local, registo de acidentes e/ou incidentes,

- título de propriedade,
- seguros da instalação,
- mapas topográficos,
- entrevistas aos actuais e anteriores ocupantes e vizinhos,
- relatório de visita ao local, para identificar o tipo de material manuseado, gestão de resíduos e práticas de armazenamento, infra-estruturas das instalações, incluindo locais e condições de armazenagem de combustível (por exemplo: estanquicidade dos reservatórios, tipos de parede) e de matérias-primas nas instalações, bem como a identificação de potenciais receptores,
- levantamento geofísico, para facilitar a fase de amostragem, para determinar o nível freático bem como a direcção do seu fluxo.

Quando a informação recolhida, nesta etapa é suficiente e conclusiva, é possível esquematizar uma primeira versão do modelo conceptual para o local contaminado, identificando a fonte de contaminação, o trajecto e o(s) receptor(es).

No entanto, muitas vezes acontece, que a informação obtida, ou por escassez dos próprios dados, ou por inconclusiva não permite conceber o modelo conceptual do local contaminado. Sempre que isto acontece, é desejável a realização de uma avaliação mais detalhada do local, como a descrita na fase 2.

## **Fase 2 – Avaliação detalhada do local**

Depois de identificadas as potenciais fontes de contaminação e respectivos contaminantes potenciais pode-se passar à fase seguinte – confirmação da existência ou ausência da contaminação. Esta 2ª fase é muito mais complexa e onerosa, uma vez que inclui a colheita, manuseamento, e análise de uma quantidade representativa de amostras de solo e/ou águas, em condições laboratoriais certificadas. Podem pois considerar-se as seguintes etapas:

1. Planeamento do programa de recolha de amostras – a estratégia para definir o programa de recolha de amostras vai depender fortemente do grau de confiança obtido com o Fase 1, quanto maior a confiança quanto à fonte e tipo(s) de contaminante(s), mais simples será o plano de amostragem. No plano de amostragem deverão ser considerados parâmetros como:

- a) dimensão da área a investigar
- b) qualidade da informação prévia recolhida
- c) suspeita da distribuição espacial da contaminação
- d) grau de confiança requerido

Com base nestes parâmetros é determinado o espaçamento e forma da malha (por exemplo: quadrada, triangular, rectangular), bem como a localização dos pontos de amostragem em relação à malha (aleatória, sistemática ou direccionada) e respectivas profundidades. Este plano pode sofrer alterações ou ajustes, sempre que novas informações o justifiquem.

De modo a obter um diagnóstico preliminar da contaminação podem realizar-se medições *in-situ*, de natureza semi-quantitativa para detectar a presença de metais pesados e compostos orgânicos voláteis (COVs) através de equipamentos portáteis. Esta análise *in-situ*, permite uma melhor delimitação das áreas contaminadas, quer à superfície, quer em profundidade.

A natureza das amostras a recolher pode ser diversa, incluindo desde solos e águas subterrâneas, a sedimentos, água superficial e ar. A recolha de amostras de sedimentos torna-se necessária quando houver deslocação da pluma de contaminação para as proximidades de uma linha de água superficial, permitindo estas amostras confirmar a natureza e extensão dos impactos causados pela deslocação da pluma. A recolha de amostras em águas superficiais vão apenas identificar se o contaminante a afectou.

2. Recolha e análise de amostras – nesta sub-etapa é fundamental um trabalho sincronizado entre o laboratório que irá realizar as determinações analíticas e a equipa de campo, nomeadamente no que diz respeito ao modo de colheita da amostra, condições de armazenamento, tempo e transporte das amostras. O laboratório deve dar garantias de controlo de qualidade das análises realizadas. Por outro lado, deve conhecer o objectivo das determinações e ter experiência na análise do(s) contaminante(s) em causa. Qualquer interpretação incorrecta ou falha de informação sobre o objectivo da análise poderá por em causa o trabalho de colheita de amostras. Os laboratórios devem seleccionar os métodos analíticos mais adequados ao objectivo da análise, de acordo com as normas aplicáveis.

3. Interpretação dos resultados – nesta fase, são comparados os resultados das análises de laboratório com os níveis de referência utilizados a nível nacional para situações do mesmo tipo. Como referido, a nível nacional, são utilizadas as normas do Canadá, “*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario*” (MEE, 1997a). De acordo com as normas canadianas, os valores de referência das substâncias contaminantes têm em conta o tipo de uso de solo e água subterrânea e a profundidade da contaminação (MEE, 1997b), dando origem a quatro tabelas com níveis de referência distintos, nomeadamente:

- Tabela A – níveis de referência para solos superficiais e águas subterrâneas para condições de água potável;
- Tabela B - níveis de referência para solos superficiais e águas subterrâneas para condições de água não potável;

- Tabela C - níveis de referência para solos subsuperficiais e águas subterrâneas para condições de água potável;
- Tabela D - níveis de referência para solos subsuperficiais e águas subterrâneas para condições de água não potável.

Em 2004 a norma canadiana foi revista tendo dado origem a novas tabelas de níveis de referência (MEE, 2004):

- Tabela 1: níveis de referência para solos padronizados.
- Tabela 2: níveis de referência para solos subsuperficiais e águas subterrâneas para condições de água potável.
- Tabela 3: níveis de referência para solos subsuperficiais e águas subterrâneas para condições de água não potável.
- Tabela 4: níveis de referência para solos estratificados e águas subterrâneas para condições de água potável.
- Tabela 5: níveis de referência para solos estratificados e águas subterrâneas para condições de água não potável.

4. Avaliação da necessidade de remediação do local – com base na informação recolhida, nos resultados laboratoriais obtidos e na caracterização de, por exemplo, perfis litológicos dos pontos de amostragem, é possível obter uma versão mais precisa do modelo conceptual da contaminação no local.

É a partir do modelo conceptual gerado, que se aplica a análise de risco, uma vez que esta assenta sobre as ligações/interacções encontradas entre a fonte, trajecto e receptores/alvo. Há várias metodologias de análise de risco que podem ser seguidas, sendo a “*Risk Based Corrective Action*” (RBCA), da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), a metodologia mencionada no referencial de Ontário (MEE, 1997a).

As ligações/interacções do contaminante ao solo encontradas permitem avaliar o risco de contaminação, bem como identificar a solução de remediação mais eficaz. É a partir do modelo conceptual que se identificam os vários cenários de exposição. Estes cenários permitem correr modelos de simulação, onde são introduzidos os dados relativos ao local. No caso de indisponibilidade de dados, deverão ser utilizados dados conservadores, tabelados por entidades reconhecidas. É nesta etapa que são determinados, em função dos dados toxicológicos, os riscos quantitativos para à saúde humana, podendo ser calculado o risco para espécies animais e vegetais, consoante as metodologias adoptadas.

5. No final da fase 2, o proponente deverá ter todos os elementos para decidir quanto à necessidade de realizar trabalhos de remediação, incluindo as considerações e/ou os requisitos

das partes interessadas, sejam elas entidades públicas, proprietário ou comunidade local. Os trabalhos de remediação deverão ser alvo de comunicação às entidades públicas e a outras partes interessadas, de acordo com a legislação aplicável.

### **Fase 3 – Plano de trabalhos de remediação**

Nesta fase, o proponente desenvolve e implementa o plano dos trabalhos de remediação, isto é a técnica de remediação, que pode passar pela remoção, tratamento ou outra forma de gestão da contaminação detectada. No capítulo 3.5.2 apresentam-se desenvolvidas as técnicas de remediação.

Para o desenvolvimento do Plano de Remediação do local deverão ser considerados os seguintes aspectos:

- a) gestão de resíduos, de acordo com a legislação aplicável;
- b) realizar todas as tentativas possíveis para remover os resíduos sólidos separadamente dos líquidos;
- c) possibilidade de ocorrer contaminação cruzada durante alguns trabalhos de remediação (por exemplo: mistura accidental de solos);
- d) prever a implementação de medidas de minimização de libertação excessiva de compostos voláteis, caso seja aplicável;
- e) garantir que a qualidade dos solos a serem colocados no local estão de acordo com os níveis de aceitação estabelecidos para o plano de remediação em questão, e
- f) o solo tratado pode ser reutilizado noutro local, caso haja acordo entre os proponentes e esteja previsto nos planos de remediação aprovados.

O **Plano de Remediação** do local deverá incluir pelo menos:

- a) a selecção da abordagem de remediação adoptada;
- b) a avaliação das opções de destino intermédio e final do material contaminado, i.e. remoção, armazenamento e/ou tratamento;
- c) a avaliação da eficácia e eficiência das tecnologias de remediação disponíveis;
- d) o planeamento detalhado dos trabalhos, considerando todos os condicionantes tais como, os prazos de partes interessadas, o condicionamento de actividades que se desenrolam em instalações afectadas pela contaminação;
- e) a licença de autorização para realização dos trabalhos, se aplicável, e
- f) a amostragem para verificação e monitorização.

A última parte do Plano de Remediação consiste na verificação dos trabalhos. Deverão ser recolhidas e analisadas amostras para garantir que o Plano de Remediação eliminou a



contaminação detectada no local, i.e. os resultados destas amostras deverão ser inferiores aos critérios estabelecidos. Poderão ser utilizados para verificação, sempre que possível, os mesmos pontos de amostragem que os da fase 2.

Consoante o tipo de remediação adoptado, esta verificação poderá também servir para monitorizar a eficácia do tratamento prescrito.

#### **Fase 4 – Conclusão**

A última fase consiste na documentação de todo o processo, através da elaboração de um relatório que deverá responder às seguintes perguntas:

- a) quais eram os objectivos da remediação do local?
- b) qual a abordagem adoptada?
- c) qual o Plano de Remediação desenvolvido para atingir os objectivos?
- d) qual o desempenho do Plano de Remediação alcançado?

Este relatório deverá ser entregue a todas as partes interessadas, em particular às entidades públicas e proprietário. Saliente-se que, esta comunicação é mais que uma formalidade, uma vez que vai permitir:

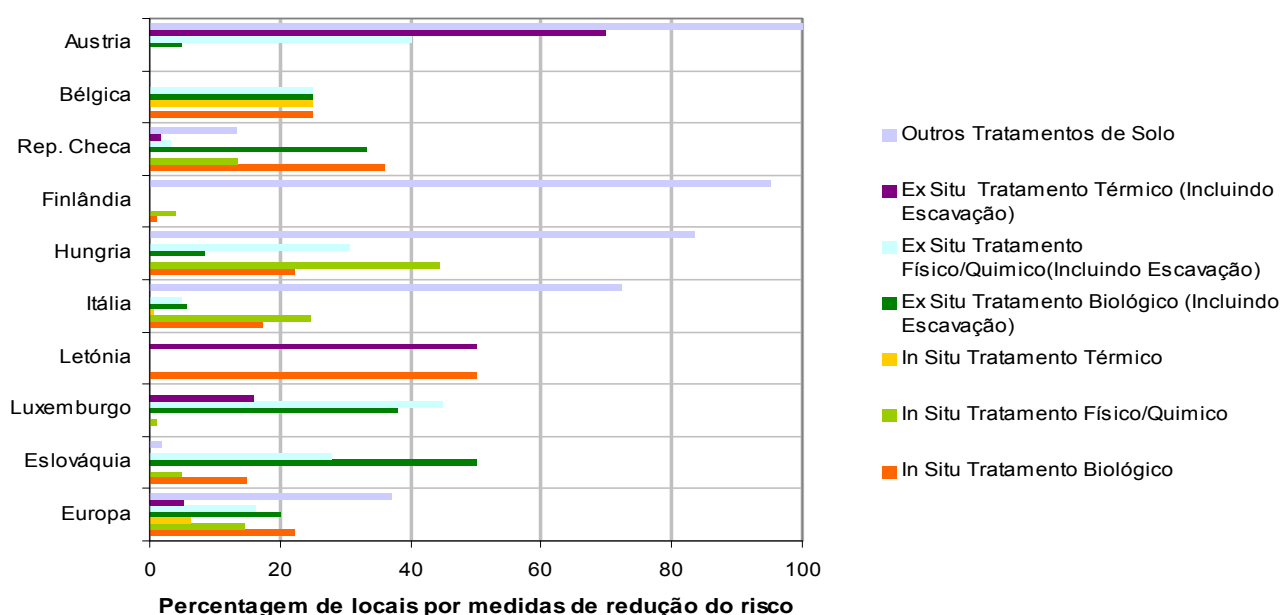
- a) a confirmação, por parte do proponente, que o local se encontra apto para o tipo de uso de solo pretendido;
- b) identificar as limitações do local, caso existam, para outros tipos de uso do solo e/ou águas;
- c) o desenvolvimento/actualização de uma base de dados com os locais descontaminados a nível nacional.

#### **3.5.2 Técnicas de remediação para solos contaminados com hidrocarbonetos**

Neste capítulo é feita uma apresentação das principais técnicas aplicadas a solos contaminados com hidrocarbonetos, e em particular lubrificantes.

Para a selecção da técnica de remediação, após equacionamento de várias alternativas, é fundamental que os resultados obtidos nas fases anteriores (avaliação inicial e detalhada, onde se inclui a análise de risco descritas no capítulo 3.5.1) tenham sido esclarecedores.

Existem várias técnicas de remediação disponíveis para a minimização dos riscos causados pela contaminação nos solos. Nos países europeus que registam estes dados (9 dos 32 países membros da AEA), existe um equilíbrio na aplicação de técnicas inovadoras *in situ* (no local) e *ex situ* (fora do local). A Figura 3.13 mostra que a percentagem mais expressiva de técnicas mais aplicadas podem ser definidas como tradicionais, designadas por “Outros Tratamentos de Solos” como a chamada técnica de "escavar e enterrar" e da contenção da área contaminada.



**Figura 3.13 – Técnicas de remediação (Fonte: EEA, 2007)**

Na Europa existe uma constante pressão para reduzir os custos de remediação, de modo a valorizar economicamente terrenos abandonados, para a construção habitacional ou de comércio. Nesse sentido, há uma pressão crescente para desenvolver técnicas de remediação com maior relação custo-benefício, onde se procuram encontrar soluções de remediação de valorização económica do solo. O potencial custo mais elevado pode ser diminuído através da redução do volume de solo a ser tratado e aumentando a percentagem de materiais a serem reciclados e reutilizados. Deste modo, para além da avaliação do local, existem ainda outros factores que também contribuem fortemente para a selecção da técnica de remediação adoptada, nomeadamente o planeamento do uso do solo, o tempo disponível para os trabalhos de remediação, conhecimentos da equipa técnica, disponibilidade financeira, legislação aplicável, objectivos a atingir com a remediação e considerações das partes interessadas (Vik e Bardos, 2002).

Segundo Nathanail e Bardos, 2004, as técnicas de remediação podem ser classificadas de acordo com o:

- Tipo de tratamento – biorremediação, físico-químico, térmico, ou solidificação e estabilização;
- Local do tratamento – *in-situ*, quando o tratamento é realizado sem a remoção dos solos ou águas contaminadas; e *ex-situ*, quando no tratamento há remoção de solos ou águas contaminadas. As técnicas de remediação *ex-situ* podem ainda ser designadas de *on-site*, quando o tratamento é realizado dentro do terreno do local contaminado ou *off-site*, quando há transporte dos solos ou águas contaminadas para tratamento noutras instalações.

De um modo geral, as técnicas de remediação mais aplicadas são aquelas que envolvem no seu processo de remediação a remoção do solo ou águas contaminadas, isto é, as tecnologias *ex situ*. As tecnologias *ex-situ* estão a ser gradualmente substituídas, à medida que se vão desenvolvendo, tecnologias *in-situ*, com a vantagem de preservar, geralmente, o local contaminado (Vik e Bardos, 2002a; Nathanail e Bardos, 2004; Mindrisz, 2006).

Qualquer técnica de remediação pretende actuar num dos elementos do modelo conceptual (Fonte-Trajecto-Alvo) através de uma das seguintes formas:

- remoção da fonte por escavação com ou sem remoção do material contaminado para fora do local (para deposição em aterro ou tratamento *off-site* no 1º caso, e tratamento *on-site* na 2ª situação, respectivamente);
- confinamento da área com vista a restringir e impedir a migração ou vias de transferência dos contaminantes presentes no local para o meio envolvente;
- destruição, remoção ou biodegradação dos contaminantes existentes no material poluído (exemplo: solo, água subterrânea).

No Quadro 3.8 apresenta-se um resumo das técnicas de remediação recomendadas pela bibliografia, para solos e águas subterrâneas contaminados por hidrocarbonetos presentes nos lubrificantes, em função do meio a tratar e local de tratamento (Brunner et al., 2001; Vik e Bardos, 2002; Deuren et al., 2002; Singh e Ward, 2004, Khan et al., 2004; EPA, 2004; Nathanail e Bardos, 2004; Mindrisz, 2006).

**Quadro 3.8** – Tecnologias de remediação para solos e águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos presentes em lubrificantes

Processos de tratamento	Solos	Água subterrânea	Tecnologias	<i>In situ</i>	<i>Ex situ</i>
Bioremediação	✓		Landfarming		✓
	✓		Bioventilação	✓	
	✓	✓	Atenuação natural	✓	
Físico-Químico	✓	✓	Extracção de vapor	✓	✓
	✓	✓	"Air sparging"	✓	
	✓		"Soil Flushing"	✓	
	✓		Lavagem do solo		✓
		✓	Extracção de Dupla Fase	✓	
Térmico	✓		Dessorção térmica		✓
Solidificação e Estabilização	✓			✓	✓

### 3.5.2.1 Processos de biorremediação

Os processos de biorremediação têm como objectivo criar as condições necessárias para facilitar a degradação do contaminante através de organismos (Singh e Ward, 2004), que transformem o contaminante em dióxido de carbono, água ou pelo menos em substâncias não tóxicas (Brunner et al., 2001). Vários estudos realizados com alguns tipos de óleos minerais têm obtido resultados diferentes, para o mesmo processo de biorremediação, quando conduzidos em laboratório ou em campo. Enquanto que em laboratório obtém-se uma mineralização completa do contaminante, no campo a mineralização não é completa (Brunner et al., 2001). Por outro lado, a biorremediação tem sido aplicada com sucesso para remediação de locais contaminados com hidrocarbonetos (Singh e Ward, 2004) *in-situ* ou *ex-situ*.

Os PAH apresentam reduzida bio-disponibilidade o que condiciona os processos de biorremediação para contaminantes com elevados teores de PAH (Brunner et al., 2001).

A biorremediação pode ser realizada segundo duas abordagens (Widada et al., 2002; Zhu et al., 2004):

- a bioestimulação - onde há um crescimento dos microorganismos, que degradam o contaminante, através da adição de nutrientes ou outras substâncias que também afectem o seu crescimento e/ou induzam alterações no ecossistema;
- a bioadição - consiste na adição de microrganismos, pertencentes ou não à comunidade indígena, crescidos em laboratório e com capacidade para degradar o contaminante a remover.

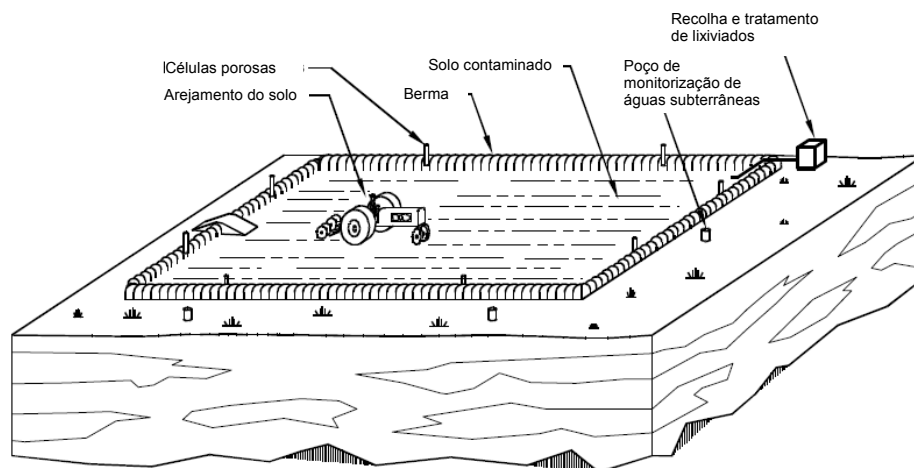
Segundo Zhu et al. (2004) a Biorremediação tem sido aplicada em contaminações de hidrocarbonetos em diferentes ecossistemas e para variadas condições ambientais. São aplicadas

técnicas *in-situ* para remediação de contaminações com hidrocarbonetos em zonas costeiras, em solos, em águas superficiais e subterrâneas. Os tratamentos *ex-situ* são utilizados em contaminações com hidrocarbonetos no solo e na água. A Biorremediação é uma tecnologia tipicamente usada como um passo secundário de afinação após a aplicação de remediações mecânicas convencionais de remoção da fase livre de hidrocarbonetos. No entanto, muitos estudos demonstraram que a biorremediação também pode ser utilizada como abordagem primária, em especial para a remediação de zonas sensíveis, onde não são exequíveis técnicas que envolvam remediações mecânicas convencionais e/ou em contaminações com reduzidas concentrações de hidrocarbonetos (Zhu et al., 2004).

### ***Landfarming***

O *Landfarming* consiste na redução da concentração de hidrocarbonetos, através de processos associados à biorremediação, a uma fracção superficial de solo contaminado, geralmente, a uma camada que pode chegar até um metro e meio de profundidade (Khan et al., 2004). É importante que o solo seja colocado sobre uma tela impermeabilizada, com sistema de drenagem e de recolha de lixiviados para tratamento adequado, de modo a prevenir a transferência de contaminação para outros compartimentos do ecossistema (Figura 3.14).

Neste processo é estimulada a actividade microbiana aeróbia do solo, através de arejamento e/ou adição de nutrientes, enzimas e controlo do teor em água (Khan et al., 2004; Singh e Ward, 2004). Esta técnica é utilizada com sucesso na indústria petrolífera à mais de 25 anos (Khan et al., 2004). Ao contrário dos hidrocarbonetos mais leves (encontrados predominantemente em gasolinas e gasóleos), os hidrocarbonetos mais pesados não sofrem evaporação durante o arejamento, mas são degradados pelos microorganismos presentes no solo. Estes hidrocarbonetos com peso molecular elevado, como os encontrados em lubrificantes, exigem períodos de tempo de remediação mais longos, podendo variar entre seis meses e dois anos (Khan et al., 2004 e EPA, 2004).



**Figura 3.14** – Operação típica de Landfarming (Fonte: adaptado de EPA, 2004)

As principais vantagens do *Landfarming*, segundo a EPA (2004) são as seguintes:

- técnica de implementação simples;
- eficaz para compostos orgânicos com baixas taxas de biodegradabilidade;
- custos de instalação, operação e manutenção são relativamente baixos quando comparados com outras técnicas de remediação (Khan et al., 2004);

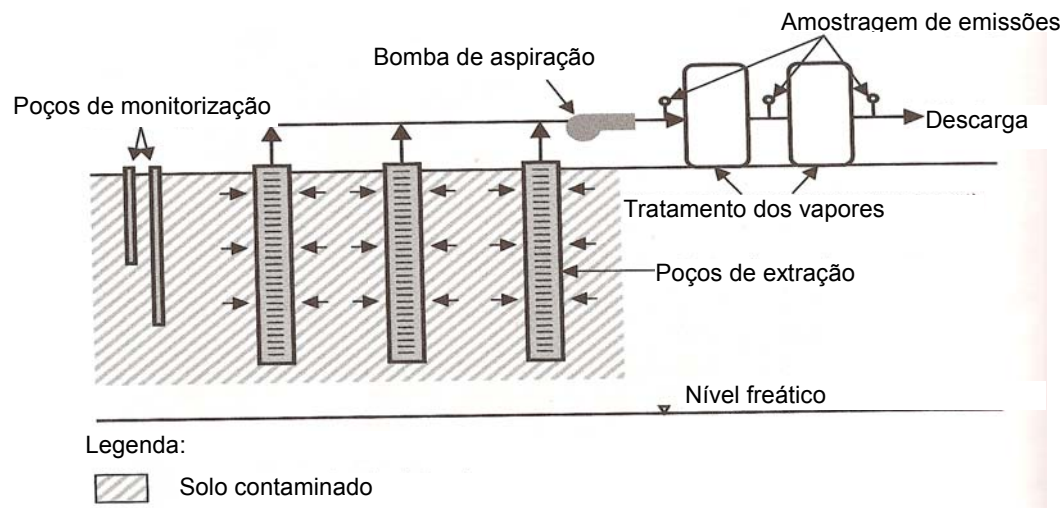
Os factores que podem limitar a aplicabilidade deste processo são, essencialmente, as seguintes:

- necessidade de uma grande área de terreno (Khan et al., 2004);
- os COVs tendem a evaporar-se durante o processo com o risco de poluição atmosférica (EPA, 2004; citado em Khan et al., 2004);
- não é eficiente para elevadas concentrações de hidrocarbonetos (superiores a 50000 ppm TPH) (EPA, 2004);
- a presença de concentrações significativas de metais pesados (superiores a 2500 ppm) podem inibir a actividade microbiana (EPA, 2004).

## Bioventilação

No processo de Bioventilação é injectado ar no próprio solo contaminado (tratamento *in-situ*), a uma taxa que maximiza a biodegradação aeróbia dos contaminantes adsorvidos no solo, pelos microorganismos existentes no próprio solo, e minimiza ou elimina a fase de vapor dos contaminantes voláteis (Vik e Bardos, 2002; EPA, 2004). Ao contrário do *Biosparging*, que envolve o bombear de ar e nutrientes para a zona saturada, na Bioventilação apenas é injectado ar na zona insaturada (Figura 3.15). A Bioventilação conduz à degradação de menos contaminantes orgânicos voláteis, uma vez que recorre a menores volumes de ar, e permite o tratamento de

solos menos permeáveis (citado em Khan et al., 2004). Contudo, esta técnica pode ser utilizada para a degradação de contaminantes orgânicos voláteis e semivoláteis presentes em zonas insaturadas (CLARINET, 2002; Nathanail e Bardos, 2004; EPA, 2004). Em condições óptimas poderá demorar entre seis a dois anos a obter as eficiências de tratamento desejadas (EPA, 2004).



**Figura 3.15** – Representação do processo de Bioventilação  
(Fonte: adaptado de Nathanail e Bardos, 2004)

As principais vantagens da Bioventilação podem sumarizar-se da seguinte forma (Khan et al., 2004; EPA, 2004):

- utilização de equipamentos de instalação simples;
- processo que introduz uma ligeira perturbação no local, podendo ser útil para locais inacessíveis;
- períodos de tratamento relativamente curtos, entre seis a dois anos, em condições óptimas;
- facilmente compatível com outras tecnologias (por exemplo: “*Air sparging*” que é utilizada para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos através da injeção de ar, tal como descrito no capítulo 3.5.2.2);
- pode não implicar custos de tratamento de COVs (Khan et al., 2004; EPA, 2004).

Os factores que podem limitar a aplicabilidade deste processo prendem-se, essencialmente, com:

- as concentrações elevadas dos contaminantes no solo podem inicialmente ser tóxicas para os microorganismos (Khan et al., 2004; EPA, 2004);
- não aplicável em certas condições (exemplo: solos pouco permeáveis, elevado teor em argilas, delimitação insuficiente de condições subsuperficiais) (Khan et al., 2004; EPA, 2004);

- nem sempre consegue atingir níveis de remediação muito baixos (Khan et al., 2004; EPA, 2004);
- apenas é eficaz em zonas não saturadas (Khan et al., 2004);
- poderá ser necessária uma licença ou autorização para a injeção de nutrientes, se aplicável (EPA, 2004), o que pode implicar um atraso ao início da aplicação do processo e algumas condicionantes.

### **Atenuação natural monitorizada**

Segundo a EPA, o termo "Atenuação Natural Monitorizada" refere-se à confiança em processos de atenuação natural (dentro do contexto de uma abordagem de remediação do local cuidadosamente vigiado e controlado), para atingir objectivos específicos de remediação, dentro de um período de tempo razoável, em comparação com outros métodos mais activos (EPA, 2004). Esta abordagem assenta no princípio de que, em certas condições, os processos naturais podem ser suficientes para atingir os objectivos da remediação de solos ou água subterrânea contaminada, sem serem necessárias técnicas de remediação activas (Vik e Bardos, 2002; Nathanail e Bardos, 2004; EPA 2004). Os processos naturais que contribuem para a atenuação natural incluem a dispersão, a diluição, a adsorção, a volatilização, a biodegradação, a estabilização química e ou biológica, a transformação ou degradação do contaminante (Nathanail e Bardos, 2004; Khan et al., 2004; EPA 2004). O acompanhamento a longo prazo do desempenho é uma componente fundamental na remediação por Atenuação Natural Monitorizada, daí a ênfase no termo "monitorizada" no termo "atenuação natural monitorizada" (EPA, 2004).

A Atenuação Natural Monitorizada é um abordagem dinâmica, focada na verificação e acompanhamento dos processos naturais de remediação, em vez de confiar totalmente em processos de "engenharia". Antes de ser proposta, a técnica de atenuação natural para o local, o solo e ou água subterrânea devem ser sujeitos a recolha de amostras para identificar os processos de atenuação natural que estão a ocorrer e assim estimar a eficácia dos processos naturais na redução da concentração do contaminante ao longo do tempo. (Vik e Bardos, 2002; Khan et al., 2004). Estas amostragem e análises químicas também devem ser realizadas durante o processo, para se confirmar o seu desempenho face aos objectivos da remediação pretendidos (Mindrisz, 2006).

As principais vantagens da Atenuação Natural Monitorizada são as seguintes (Singh e Ward, 2004):

- os contaminantes podem ser mineralizados com a libertação de dióxido de carbono e de água, ou serem transformados em compostos menos tóxicos;
- relativamente menos intrusivo;



- menores custos de remediação que tecnologias de remediação activas;
- potencial de aplicação a todo, ou parte de um dado local;
- utilização de processos naturais inerentes ao local;
- utilização em conjunto com, ou após, outras tecnologias de remediação activas.

Os factores que podem limitar a aplicabilidade deste processo são, essencialmente, os seguintes (Singh e Ward, 2004):

- tempo de duração mais longo para atingir os objectivos de remediação;
- caracterização do local é, geralmente, mais complexa e dispendiosa;
- a toxicidade dos produtos resultantes da transformação podem ter maior risco;
- potencial migração do contaminante;
- plano de monitorização a longo prazo é, geralmente, necessário;
- possibilidade de nova mobilidade de um contaminante previamente estabilizado.

Os processos naturais podem ser melhorados ou podem funcionar em paralelo com outras tecnologias (Vik e Bardos, 2002; Nathanail e Bardos, 2004). Esta técnica é, em geral, eficaz para COVs halogenados, compostos orgânicos semi-voláteis e combustíveis derivados de petróleo (Mindrisz, 2006).

### **3.5.2.2 Processos físico-químicos**

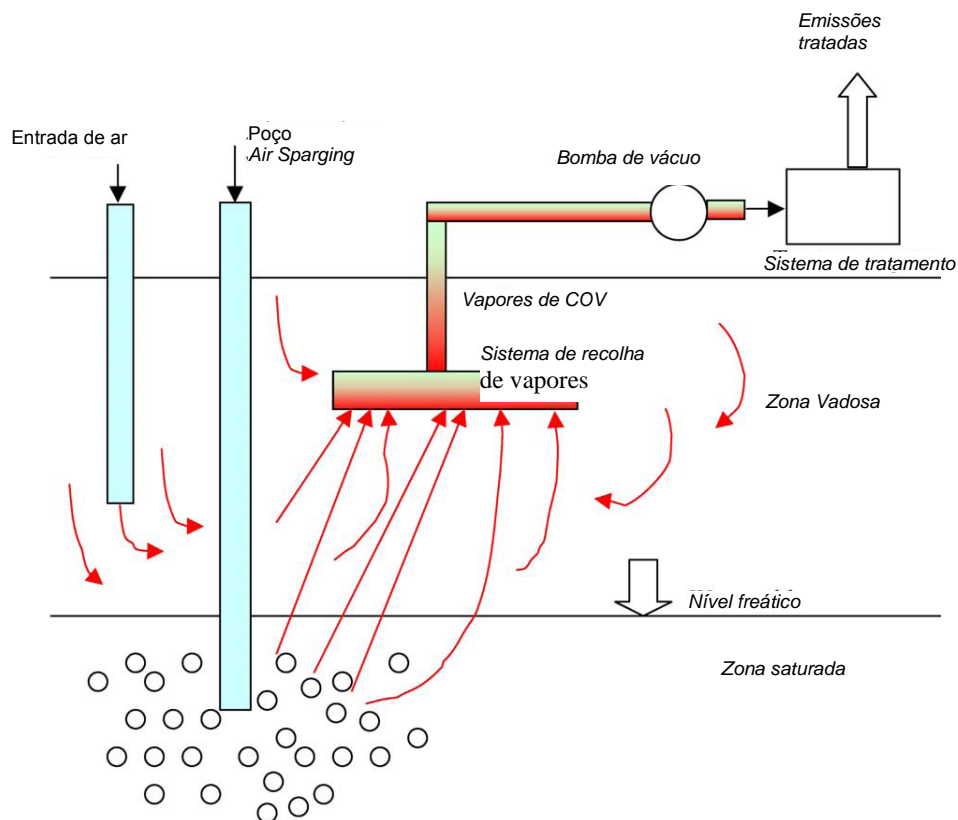
Os processos físico-químicos disponíveis para o tratamento de solos contaminados por hidrocarbonetos são, geralmente, mais dispendiosos e intensivos, energética e tecnicamente que os processos de Biorremediação. Baseiam-se na transferência da contaminação recorrendo a processos de destruição, transformação (Singh e Ward, 2004), ou de extracção (Brunner et al., 2001) dos contaminantes. As técnicas de destruição emitem, geralmente, grandes quantidades de gases com efeito de estufa. Por outro lado, as técnicas de transformação e de extracção são de difícil gestão, devido à variabilidade do tipo de contaminantes e solo, e dos resíduos gerados, que podem necessitar tratamento adequado (Singh e Ward, 2004).

As tecnologias de tratamento físico removem os contaminantes da zona contaminada (solo ou água subterrânea), ficando estes concentrados, para tratamento posterior (por exemplo: químico ou térmico) ou deposição em aterro adequado (Brunner et al., 2001, Nathanail e Bardos, 2004). Os processos físicos podem ser utilizados para tratar uma vasta gama de contaminantes orgânicos em diferentes ecossistemas, podendo ser utilizados *in-situ* ou *ex-situ* (Nathanail e Bardos, 2004).

Os processos químicos utilizam um conjunto de reacções químicas para destruir, mobilizar, fixar ou neutralizar os contaminantes, podendo ser utilizados *in-situ* ou *ex-situ*. A mobilização pode ser realizada através da aplicação de uma solução aquosa ou de um solvente orgânico, de modo a concentrar o contaminante para posterior tratamento ou deposição em aterro adequado (Nathanail e Bardos, 2004). Os tratamentos químicos, que usam uma solução aquosa para mobilizar os contaminantes do solo, são geralmente combinados com os sistemas de tratamento físicos, tal como a Lavagem de Solo (Brunner et al., 2001, Nathanail e Bardos, 2004).

### **Extracção de vapor**

Extracção de Vapor (*Soil Vapour Extraction* - SVE), também conhecido como ventilação do solo ou extracção em vácuo, é uma tecnologia de remediação aplicável a solos contaminados com COVs e semi-voláteis. A Extracção de Vapor envolve a instalação de poços verticais e ou horizontais no local do solo contaminado, em zona não saturada. Nos poços instalados, perto da área contaminada, é aplicado vácuo, que induz a evaporação dos compostos voláteis da massa contaminada, que são posteriormente retirados através de um poço de extracção. Muitas vezes é colocada uma cobertura impermeável à superfície da zona contaminada, para recolher as emissões dos COVs e não deixar que sejam emitidos directamente para a atmosfera (Vik e Bardos, 2002). Estes vapores são posteriormente tratados, utilizando, por exemplo carvão activado, antes de serem libertados para a atmosfera (Vik e Bardos, 2002; Khan et al., 2004). O aumento do fluxo de ar através da subsuperfície, fornecido pela Extracção de Vapor, também estimula a biodegradação dos contaminantes, especialmente aqueles que são menos voláteis. Habitualmente esta técnica é combinada com outras. Por exemplo, pode ser combinada com o *Air Sparging*, à frente descrita, onde são acrescentados "ventiladores de ar" para auxiliar a evaporação do processo de extracção do contaminante (Figura 3.16) Este procedimento também é utilizado com outras técnicas para o tratamento de águas subterrâneas (exemplo: *Pump-and-Treat* e *Air Stripping*) (Khan et al., 2004).



**Figura 3.16** – Processo de Extração de Vapor combinado com *Air Sparging*  
(Fonte: adaptado de e Khan et al., 2004)

As principais vantagens da Extração de Vapor são as seguintes:

- eficiência em contaminantes com elevados teores em COVs, tais como gasolina (Nathanail e Bardos, 2004; Khan et al., 2004);
- induz uma perturbação relativamente pequena no local devido à tecnologia *in-situ* (Khan et al., 2004);
- capacidade de tratar grandes volumes de solo a um custo razoável (Khan et al., 2004)

Os factores que podem limitar a aplicabilidade deste processo são, essencialmente, os seguintes:

- dificuldade de extração rápida para contaminantes de hidrocarbonetos pesados, tais como os presentes em lubrificantes (Khan et al., 2004);
- não aplicável em certas condições tais como: solos pouco permeáveis, solos heterogêneos onde o fluxo de ar concentra-se preferencialmente em fissuras e áreas de menor permeabilidade (Nathanail e Bardos, 2004);
- adsorção dos contaminantes à matéria orgânica do solo, sendo a estrutura do solo e a sua porosidade afectadas (Nathanail e Bardos, 2004);
- identificação dos locais de instalação dos poços de extração (três dimensões, profundidade e área) (Nathanail e Bardos, 2004);
- definição do raio de influência de cada poço de extração (Nathanail e Bardos, 2004);

- dificuldade na previsão do tempo de duração do tratamento.

### ***Air Sparging***

O *Air Sparging* é uma tecnologia de remediação *in situ* que reduz as concentrações de hidrocarbonetos voláteis que se encontram adsorvidos no solo e dissolvidos na água subterrânea (EPA, 2004).

Consiste na injeção de ar na zona saturada do solo, permitindo a transferência da fase dissolvida dos hidrocarbonetos voláteis para a fase de vapor (Vik e Bardos, 2002; EPA, 2004). Por outro lado, a injeção de ar também promove a biodegradação dos contaminantes durante a migração dos voláteis da zona saturada para a zona não saturada do solo. Esta tecnologia é geralmente combinada com a de Extração de Vapor, tal como anteriormente referido, para extrair a fase de vapor que se encontra na zona não saturada do solo e não foi biodegradada (Vik e Bardos, 2002; citado em Khan et al., 2004), tal como apresentado na Figura 3.16.

De um modo geral, o *Air Sparging* é mais eficaz para contaminantes de elevada volatilidade e reduzida solubilidade e para solos com grande permeabilidade (EPA, 2004).

Apresentam-se de seguida as principais vantagens do *Air Sparging* são as seguintes (EPA, 2004):

- equipamento de fácil instalação;
- realização do tratamento com perturbação mínima do local;
- não requiere tratamento, remoção, armazenamento ou descarga das águas subterrâneas;
- a remoção do contaminante pode ser promovida pela combinação com o sistema de Extração de Vapor.

Os factores que podem limitar a aplicabilidade deste processo são, essencialmente, os seguintes (EPA, 2004):

- inexistência de contaminante em fase livre (a fase livre tem de ser removida antes da aplicação do *Air Sparging*);
- não deve ser realizado próximo de caves, tubagens ou outros espaços confinados enterrados, devido ao risco de propagação de vapores. Salienta-se que este risco pode ser controlado com a instalação de um sistema de Extração de Vapor complementar;
- apenas eficaz para compostos que se volatilizem facilmente, tal como os BTEX.

## **Soil Flushing**

Esta tecnologia *in situ* actua subsuperficialmente, em zona não saturada, onde é aplicado um fluído por injeção ou infiltração. Pretende-se que este fluido dissolva ou liberte o contaminante adsorvido ao solo, para posterior extracção, através de poços que devem ser instalados (WTIC,1997; Deuren et al., 2002; Khan et al., 2004).

O fluído utilizado varia em função do contaminante que se pretende extrair sendo exemplos: a água, o hidróxido de sódio, ou um álcool (WTIC,1997). Para contaminantes orgânicos, este último, um álcool, pode ser utilizado como solvente (Deuren et al., 2002). O fluído extraído tem de ser sujeito a um sistema de tratamento antes de ser reutilizado (Deuren et al., 2002; WTIC,1997; Khan et al., 2004).

As principais vantagens do *Soil Flushing* são as seguintes (citado em Khan et al., 2004):

- aplicabilidade a todos os tipos de contaminantes, incluindo compostos orgânicos e metais pesados;
- combinação com outras técnicas tais como a biorremediação e o *pump-and-treat*.

Os factores que podem limitar a aplicabilidade deste processo são, essencialmente, os seguintes:

- a permeabilidade e heterogeneidade do solo, solos pouco permeáveis e ou heterogéneos dificultam a passagem do fluído através do solo com redução na eficácia do processo (citado em Khan et al., 2004; WTIC,1997);
- custos variáveis associados ao tipo de fluído utilizado e tratamento do fluído extraído (Deuren et al., 2002; Khan et al., 2004);
- gestão e controlo rigoroso do processo para evitar migração dos contaminantes para outros locais (WTIC,1997);
- possibilidade de alterações nas propriedades físicas e químicas do solo tratado (WTIC,1997).

## **Lavagem do solo**

A Lavagem do Solo pode ser considerada como uma abordagem de minimização de resíduos do solo escavado, com redução do volume de material que necessita de ser removido de um determinado local (Nathanail e Bardos, 2004). O solo contaminado é retirado e colocado numa unidade de tratamento onde é adicionado um fluído (geralmente água, por vezes combinado com solventes) que promove a separação granulométrica do solo (fracções mais finas de fracções de maior diâmetro). Uma vez que os hidrocarbonetos se ligam com facilidade às partículas finas do solo (principalmente argila e limo), a separação destes lotes granulométricos do restante solo, reduz o volume de solo contaminado (Brunner et al., 2001; Deuren et al., 2002; citado em Khan et

al., 2004) a tratar. Os lotes de argila e, eventualmente, limo podem ser posteriormente tratados por outros métodos (tais como tratamento térmico ou biorremediação), ou depositado em aterro conforme a regulamentação aplicável. O restante solo, considerado não contaminado, poderá ser recolocado no local (Khan et al., 2004). A água, ou fase líquida, contaminada resultante da lavagem do solo tem de ser sujeita a tratamento adequado ao contaminante em questão (Deuren et al., 2002), antes de ser rejeitada.

A Lavagem do Solo pode também incluir operações químicas tais como a utilização de substâncias tensioactivas ou lixiviados para transferir os contaminantes adsorvidos às partículas do solo para a fase líquida, para posterior recolha como um concentrado (CLARINET, 2002).

A Lavagem do Solo pode ser aplicada a uma variedade de contaminantes, tais como compostos orgânicos diversos, incluindo compostos orgânicos semi-voláteis, petróleo, resíduos de combustível, PCBs, PAHs, pesticidas e também metais pesados (Deuren et al., 2002; citado em Khan et al., 2004). A redução da quantidade de solo que necessita de tratamento(s) posterior(es) (Khan et al., 2004) pode também ser vista como uma vantagem.

Os factores que podem limitar a aplicabilidade deste processo passam por:

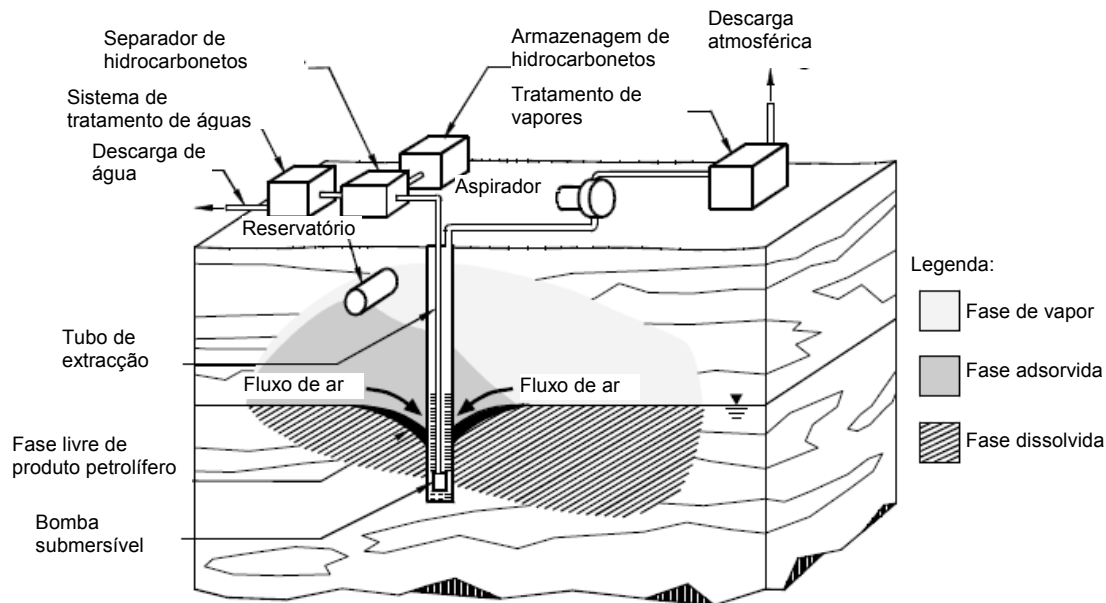
- a comercialização da técnica ser limitada (Deuren et al., 2002; Nathanail e Bardos, 2004)
- misturas complexas de contaminantes (compostos orgânicos voláteis, semi-voláteis e metais pesados) tornam difícil a selecção do tipo de fluído a utilizar. Nestes casos é feita uma lavagem sequencial utilizando diferentes fluídos (Deuren et al., 2002), o que obriga a sequentes tratamentos e destinos finais dos mesmos;
- os compostos orgânicos adsorvidos a partículas de argila são de difícil remoção (citado em Khan et al., 2004);
- uma vez que esta tecnologia não destrói ou imobiliza o contaminante (Khan et al., 2004), as fracções finas do solo resultantes do processo, onde se encontra concentrado o contaminante, necessitam de tratamento posterior.

### **Extracção de dupla fase**

A Extracção de Dupla Fase (EDF) é uma tecnologia aplicada *in-situ*, a águas subterrâneas contaminadas, sendo instalados poços que têm dois sistemas de extracção, um para os vapores dos compostos orgânicos que se encontram na zona não saturada e outro para os hidrocarbonetos NAPL que se encontram na zona saturada, acima ou abaixo do lençol freático (Deuren et al., 2002; EPA, 2004).

O vácuo aplicado subsuperficialmente através da EDF gera um gradiente de pressão de vapor, de onde resulta a extracção de vapores existentes no solo. Este gradiente de pressão de vapor

também é transmitido à fase líquida presente na subsuperfície. Esta fase líquida que se encontra em fase contínua (exemplo: água subterrânea e hidrocarbonetos livres) é encaminhada e extraída através do poço, em resultado do gradiente de pressão criado. Durante o processo, a fase líquida e vapores extraídos, deverão ser sujeitos a tratamento. Quanto maior for a potência de extracção, maior é o gradiente hidráulico e, portanto, maior será a taxa de recuperação de vapores e líquidos (Figura 3.17). Este processo é concebido para maximizar as taxas de extracção. No entanto, ocorre também biodegradação na zona não saturada do solo, com o aumento de oferta de oxigénio disponível, à semelhança do *Bioventing* (EPA, 2004).



**Figura 3.17** – Sistema típico de Extracção de Dupla Fase (Fonte: adaptado de EPA, 2004)

Este processo é geralmente combinado com a Biorremediação, *Air Sparging*, ou *Bioventing*, quando os contaminantes a tratar apresentam cadeias longas de hidrocarbonetos, como os lubrificantes (Deuren et al., 2002).

As principais vantagens da Extracção de Dupla Fase podem ser sumarizadas da seguinte forma (EPA, 2004):

- a aplicabilidade flexível a locais onde existem grandes variações do nível freático e de permeabilidades variáveis;
- a aplicabilidade a contaminantes LNAPL e DNAPL;
- pode ser aplicado em zonas edificadas, onde não é possível a escavação;
- consiste num processo eficiente em solos estratificados e de granulometria fina.

Os factores que podem limitar a aplicabilidade deste processo são essencialmente os seguintes:

- o tratamento de água e vapor (Deuren et al., 2002; EPA, 2004) exigidos;
- a monitorização complexa durante a operação (EPA, 2004)

### 3.5.2.3 Processos térmicos

Os processos térmicos utilizam temperaturas elevadas para atingir, rapidamente, processos físicos ou químicos, tais como a volatilização, a combustão e pirólise, que removem e ou destroem os contaminantes do solo (Nathanail e Bardos, 2004). Estes processos aplicam-se a contaminantes constituídos por compostos alifáticos e aromáticos que volatilizem entre os 800°C e 3000°C (WTIC,1997).

A maioria dos tratamentos térmicos são realizados *ex-situ*, quer no próprio local (*on-site*) ou em instalações *off-site*. Recentemente, têm sido aplicados processos térmicos *in situ* (Nathanail e Bardos, 2004).

#### Dessorção térmica

Nos processos de Dessorção Térmica há uma separação física, onde os compostos orgânicos não são destruídos (Deuren et al., 2002), como no caso da incineração (FWECBC,1998).

Esta tecnologia é utilizada para remover compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis de solos contaminados, que são previamente escavados. O solo contaminado é aquecido a temperaturas suficientemente elevadas para proceder à dessorção de compostos orgânicos do solo e à respectiva volatilização. Os hidrocarbonetos volatilizados são tratados numa câmara de oxidação catalítica, um condensador, ou uma unidade de adsorção, antes de serem lançados para a atmosfera. Após o tratamento térmico, o solo é arrefecido e humidificado para controlo da emissão de poeiras e, se necessário, estabilizado, para ser posteriormente depositado em aterro ou reutilizado (FWECBC,1998; Castelo-Grande et al. 2007).

Em geral, a Dessorção Térmica é capaz de tratar solos contaminados com uma vasta gama de compostos orgânicos, tais como petróleo, compostos orgânicos voláteis, compostos orgânicos semi-voláteis, e outros compostos com pontos de ebulição até cerca de 320°C. Contaminantes com pontos de ebulição acima de 320°C, como os PCB, dioxinas e furanos, podem ser tratados desde que se recorra a temperaturas mais elevadas (FWECBC,1998).

As principais vantagens da Dessorção Térmica podem ser sintetizadas da seguinte forma:

- elevada eficiência na libertação da fase adsorvida dos contaminantes (Khan et al., 2004);
- as concentrações de contaminantes presentes não são relevantes (Khan et al., 2004);
- duração de tratamento muito curto (EPA, 2004);
- pode ser utilizado, para minimizar pontos de elevadas concentrações de hidrocarbonetos (EPA, 2004);
- consegue reduzir os TPH abaixo dos 10 ppm e BTEX até aos 100 ppb (EPA, 2004).



Os factores que podem limitar a aplicabilidade deste processo são, principalmente, os seguintes:

- requisitos específicos para a manipulação de materiais, com características que podem inviabilizar a aplicabilidade do processo ou aumentar significativamente os custos (Deuren et al., 2002);
- a presença de humidade no solo reduz a eficiência do processo (Deuren et al., 2002; Khan et al., 2004), podendo ser necessária a secagem do solo contaminado para atingir níveis aceitáveis (Deuren et al., 2002);
- a unidade de tratamento pode ser danificada pelos produtos altamente abrasivos (Deuren et al., 2002);
- solos argilosos e limosos aumentam o tempo de reacção do processo, resultante da ligação destas fracções finas com os contaminantes (Deuren et al., 2002; Khan et al., 2004);
- no caso de ser utilizado como um processo *ex-situ*, tem associados custos de escavação, transporte e gestão do solo tratado (Khan et al., 2004).

#### **3.5.2.4 Processos de solidificação e estabilização**

Têm sido desenvolvidas tecnologias de solidificação e estabilização para imobilizar contaminantes orgânicos. São, geralmente, tecnologias *ex-situ*, apesar de existirem aplicações *in-situ* disponíveis (Nathanail e Bardos, 2004). Os processos de solidificação e estabilização imobilizam o contaminante através de processos físicos e químicos (Vik e Bardos, 2002; Nathanail e Bardos, 2004; citado em Khan et al., 2004).

A Solidificação envolve a adição de reagentes químicos (por exemplo: cimento, *pozolanas*<sup>4</sup>) ao solo contaminado, resultando este numa massa sólida monolítica. Não é necessária interacção química entre os contaminantes do solo e os agentes solidificantes para que a solidificação ocorra. Os contaminantes ficam encapsulados fisicamente na matriz, o que reduz o acesso de agentes de mobilização, como águas subterrâneas e águas de chuvas aos contaminantes (Nathanail e Bardos, 2004).

A Estabilização consiste na utilização de reagentes químicos, tais como a bentonite, os silicatos solúveis e cimento, que interactivam com o solo contaminado, tornando-o menos tóxico e ou imobilizando o(s) contaminante(s). Na prática, as tecnologias de Solidificação comercializadas envolvem uma componente de Estabilização e *vice versa* (Vik e Bardos, 2002; Nathanail e Bardos, 2004).

---

<sup>4</sup> material de origem vulcânica, com cálcio, alumínio e sílica. É, geralmente, utilizado como argamassa em obras de engenharia civil.

As tecnologias de Solidificação e Estabilização têm sido alvo de inovações direccionadas para encapsulamento ou imobilização dos contaminantes e envolvem o tratamento de resíduos do solo contaminado, sendo a Vitrificação apontada como a tecnologia mais eficaz para compostos orgânicos (Deuren et al., 2002).

A Vitrificação é uma tecnologia desenvolvida para aplicação *ex-situ* e *in-situ*. Este processo requer a utilização de elevadas temperaturas (superiores a 1000°C) para solidificar o solo contaminado, sendo os compostos orgânicos sujeitos a incineração (Nathanail e Bardos, 2004). Além de sólidos, os resíduos podem ser líquidos, lamas secas, ou materiais combustíveis. A base da matriz vitrificada é constituída por borosilicato e soda-cal, principais constituintes do vidro (Deuren et al., 2002).

As emissões gasosas geradas durante o processo de aquecimento têm de ser recolhidas e tratadas antes de serem emitidas para a atmosfera (Nathanail e Bardos, 2004).

As principais vantagens da Solidificação e Estabilização são as dos seus sub produtos gerados poderem, em alguns casos, ser aproveitados (Deuren et al., 2002; Khan et al., 2004). Alguns sub produtos podem ser incorporados em misturas de asfalto quente, como um substituto parcial de agregado de pedra; esta mistura final pode ser utilizada para pavimentação (Nathanail e Bardos, 2004).

Os factores que podem limitar a aplicabilidade deste processo são, essencialmente os seguintes:

- ausência de destruição do contaminante, apenas restringe a sua disponibilidade para o meio, com excepção da tecnologia de vitrificação (Nathanail e Bardos, 2004);
- a imobilização dos contaminantes, a longo prazo, está dependente das condições ambientais (Deuren et al., 2002), sendo difícil de estimar o comportamento dos materiais gerados a longo prazo;
- os compostos orgânicos não são imobilizados (Deuren et al., 2002), a não ser que sejam aplicadas temperaturas muito elevadas (citado em Khan et al., 2004);
- a profundidade dos contaminantes pode limitar o processo (Khan et al., 2004);
- alguns processos podem resultar num aumento significativo de volume (até ao dobro do volume inicial) (Deuren et al., 2002), nomeadamente se a tecnologia não for devidamente aplicada (Khan et al., 2004);
- para muitos contaminantes não foi demonstrada a eficácia a longo prazo (Deuren et al., 2002; Nathanail e Bardos, 2004).

## **4. CASO DE ESTUDO “Contaminação num armazém de lubrificantes”**

### **4.1 Enquadramento Histórico**

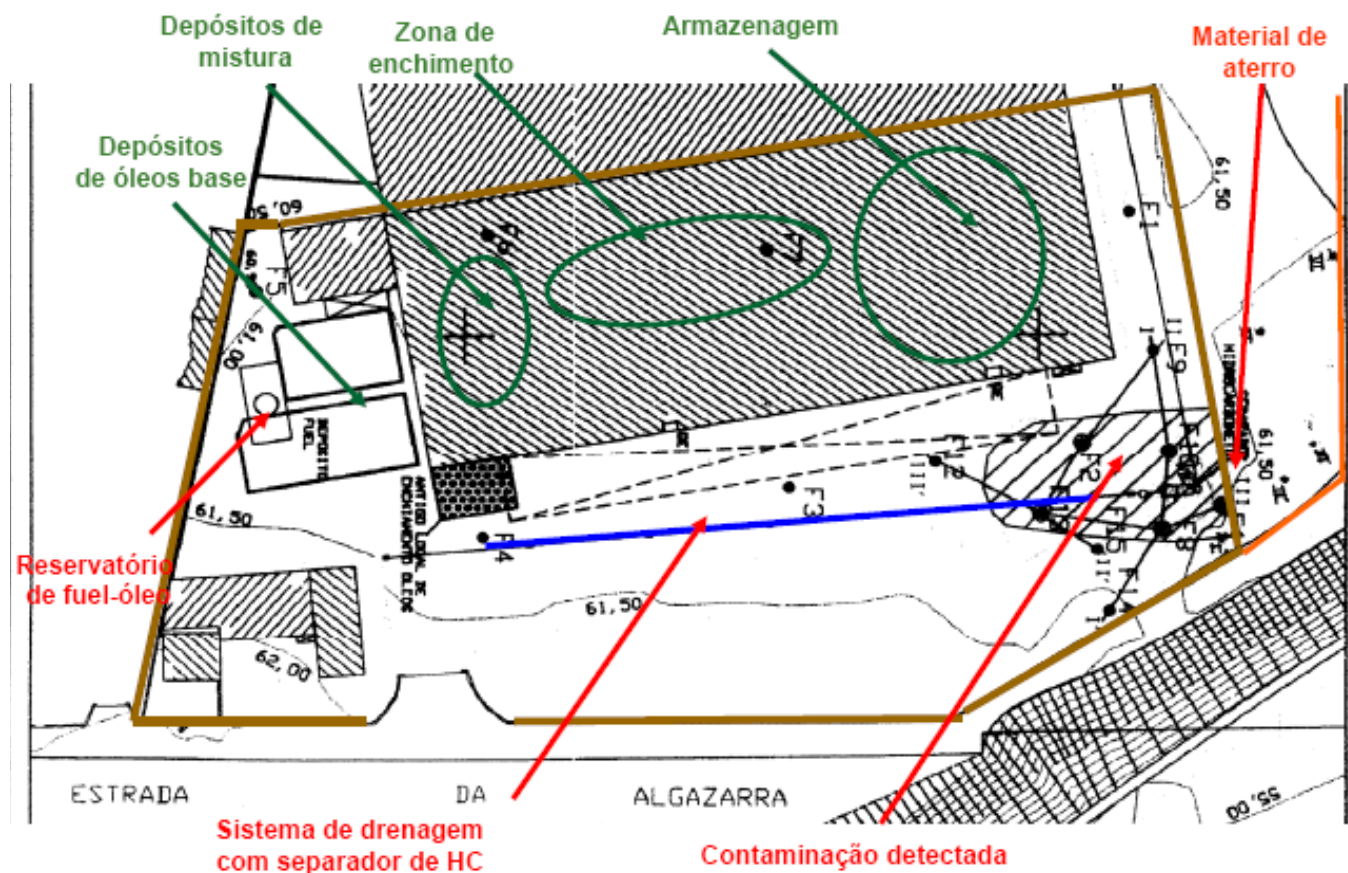
A Total Portugal Petróleos SA (TOTAL) teve, entre 1987 e 2005, um armazém de lubrificantes, em regime de arrendamento, numa zona denominada, segundo o Plano Director Municipal do Concelho, de uso industrial/comercial. Anteriormente, as instalações eram ocupadas por outra entidade com actividades desconhecidas.

Este armazém, com uma área total de 3500 m<sup>2</sup>, estava dividido por uma área coberta, de 1785 m<sup>2</sup>, de escritórios e apoio logístico (575 m<sup>2</sup>), laboratório (50 m<sup>2</sup>), produção e armazenagem (1160 m<sup>2</sup>). A zona exterior, com a restante área (1715 m<sup>2</sup>), tinha um pavimento em betuminoso e era utilizada para a carga e descarga de produtos e parte do armazenamento.

As actividades do armazém foram sofrendo alterações durante o seu período activo e, entre 1989 e 1999, o armazém realizou as seguintes operações principais:

- recepção de lubrificantes;
- recepção de matérias primas (óleos base e aditivos);
- mistura de matérias primas, com controlo analítico em laboratório;
- embalagem de lubrificantes;
- armazenamento e expedição de lubrificantes.

Dentro das instalações produziam-se e embalavam-se lubrificantes, havendo no local transporte e manuseamento de matéria prima, para a elaboração do mesmo. Para o necessário fornecimento de calor, existia uma caldeira alimentada a fuel-óleo. O fuel-óleo encontrava-se armazenado num reservatório subterrâneo metálico, de 10000 litros que, por sua vez, se encontrava dentro de uma estrutura de betão, com uma entrada de visita. Na Figura 4.1 está representada a distribuição do espaço do armazém, tal como utilizado entre 1989 e 1999.



**Figura 4.1** - Representação da ocupação do armazenamento entre 1989 e 1999 (Fonte: disponibilizado pela TOTAL)

Em 1999, o armazém deixou de realizar as operações de recepção e mistura de matérias primas, e embalagem de lubrificantes. Foram, por isso, retirados os reservatórios aéreos de recepção (que se encontravam na zona exterior) e mistura de matérias primas, e os de produto final (que se encontravam na zona coberta), bem como os equipamentos de embalagem de lubrificantes. Entre 1999 e 2005 continuaram as actividades de recepção, armazenagem e expedição de lubrificantes já embalados.

A partir de 2001 o armazém passou a receber, armazenar e expedir parafinas.

As parafinas e lubrificantes em embalagens de menores dimensões (inferiores a 60 litros), eram armazenadas na zona coberta das instalações; os restantes lubrificantes, embalados em tambores ou reservatórios (com capacidade de um metro cúbico), eram mantidos no exterior até expedição.

Na zona exterior das instalações também eram armazenados produtos obsoletos até encaminhamento para destino final adequado.

Em Dezembro de 2005, a TOTAL decidiu, por questões de eficiência de recursos ibéricos do Grupo TOTAL, proceder ao encerramento das actividades deste armazém.

Nesse sentido, iniciou, ainda nesse ano, os trabalhos de diagnóstico ambiental do local, com o objectivo final de entregar ao actual proprietário as instalações sem qualquer passivo ambiental associado às suas actividades. Isto é, com uma garantia de que no momento de entrega das instalações ao proprietário, os solos e águas subterrâneas afectos às instalações não se encontrassem contaminados por actividades da TOTAL. Para a realização destes trabalhos realizou uma consulta em duas fases:

- Fase A – Diagnóstico do nível de contaminação do solo;
- Fase B – Descontaminação do solo, caso necessário.

Grande parte da informação apresentada neste capítulo 4 resulta da recolha de dados realizada nesses trabalhos. Na Fase A, pela Hígidus, Sistema de Engenharia Ambiental SA. (Hígidus, 2005a e 2005b) e, na Fase B, pela United Research Services (URS) (URS, 2006, 2007a e 2007b).

## **4.2 Características da área e das instalações**

As instalações eram constituídas por (URS, 2006):

- uma zona descoberta e alongada segundo o eixo Norte-Sul, adjacente à via pública a Este;
- um edifício principal alongado também segundo o eixo Norte-Sul, no interior do terreno e junto ao seu limite Oeste;
- na parte Sul do terreno encontrava-se um edifício secundário, a Este, e numa zona a Oeste, o reservatório de fuel-óleo subterrâneo (10000 litros) e reservatórios aéreos de receção de matérias primas, que já não se encontram nas instalações;
- A Norte das instalações encontrava-se uma parcela de terreno que era utilizada pela TOTAL em regime de condomínio com os arrendatários da parcela Oeste do mesmo terreno, para fins de estacionamento das viaturas pessoais dos funcionários.

Na Figura A.1, em anexo, está representada a planta das instalações.

### **4.2.1 Morfologia do terreno**

Da análise de fotografias aéreas disponíveis dos anos 1967 e 1989 (Figuras A.2 e A.3, respectivamente, em anexo), pode-se verificar que houve uma alteração do tipo de ocupação do uso do solo. Em 1967, o terreno das instalações encontrava-se coberto por vegetação arbórea e arbustiva, sem indícios de qualquer utilização que não fosse para fins de pastoreio. A parte norte do terreno encontrava-se cercada por uma linha de água da rede de drenagem natural do terreno (URS, 2006).

A fotografia de 1989 revelou a construção de um aterro de grandes dimensões (Figura A.4, em anexo). A observação das fotografias é concordante com as observações geológicas em que, na parte mais profunda, o aterro atingirá profundidades da ordem dos 5 a 10 metros. A topografia antiga pendia para Noroeste (URS, 2006).

As instalações encontram-se, actualmente, sobre um terreno plano, constituindo uma zona elevada em relação aos arredores situados a Sul e a Oeste. Nas direcções Este e Sudoeste, a cota mantém-se constante, tal como a Norte e Nordeste, onde a superfície, já fora das instalações da TOTAL, se encontra limitada por um talude (URS, 2006).

### **4.2.2 Pavimento**

O terreno das instalações encontra-se asfaltado na zona descoberta, e com betão na zona coberta. A zona de estacionamento comum, a norte da instalação, encontra-se coberta de saibro.

### **4.2.3 Drenagem**

A drenagem da zona exterior faz-se por meio de uma rede de recolha de águas pluviais com sentido Sul-Norte, a qual conduz a um separador de hidrocarbonetos situado a Norte. O separador de hidrocarbonetos encontra-se intercalado entre duas caixas de visita, de construção recente, tal como o próprio separador, datando de 2003.

A partir da segunda caixa de visita, situada mais a Norte, a rede de drenagem sofre uma inflecção de 90°, passando a decorrer em direcção Oeste, ao longo do limite Norte das instalações. Anteriormente a 2003, existia somente uma caixa de visita localizada no ponto de inflecção de rede de drenagem, próximo do actual separador de hidrocarbonetos que descarrega para o colector municipal.

Os reservatórios aéreos de armazenamento de matérias primas, que se encontravam na parte Sul das instalações, dispunham de bacias de retenção. Em caso de sobreenchimento dessas bacias, o produto derramado seria recolhido pelo sistema de drenagem de águas pluviais.

A drenagem, relativa à zona coberta das instalações do armazém, nomeadamente no respeitante a efluentes domésticos e aos efluentes do laboratório, fazia-se por meio de uma rede de recolha de águas residuais, para o colector municipal. As águas residuais das zonas de refeitório e pintura eram recolhidas para uma fossa séptica.

### **4.2.4 Captações de água subterrânea**

O poço de captação de águas subterrâneas mais próximo das instalações encontra-se em parcela vizinha, a Sul, a cerca de 30 metros de distância sendo a água deste poço utilizada para irrigação do próprio quintal (Hígidus, 2005a).

Para uma informação mais completa sobre as captações de águas subterrâneas existentes na zona, foi solicitada informação ao Centro de Coordenação e Desenvolvimento Regional de Lisboa e Vale do Tejo (CCDR-LVT). Este serviço disponibilizou uma listagem com a posição dos poços de captação de água subterrânea existentes nos arredores do local, identificados na carta topográfica à escala 1:25000, do Barreiro, Folha 442, editada pelo I. G.E. em 1993. A localização dos poços que se encontram dentro de um raio de aproximadamente 3 km é apresentada na Figura A.5, em anexo.

Segundo a base de dados do Instituto da Água, existe um poço nas coordenadas M 109670; P 186530, com a designação FR-9 (número de inventário 442/489), que dista aproximadamente 1700 m das instalações da TOTAL, em direcção a Sul, e que serve de referência à qualidade da água subterrânea na zona (URS, 2007b).

#### **4.2.5 Zona Envolvente**

##### Norte:

Faixa de terreno utilizada como parque de estacionamento, em regime de condomínio, pela TOTAL e outra empresa (do sector de produção alimentar), seguido de uma faixa de terreno baldio.

À distância aproximada de 40 m do limite Norte do terreno encontrava-se um talude de orientação Este-Oeste, estabelecendo o limite com um terreno situado a cerca de 8 m abaixo, e ocupado por um outro armazém.

##### Oeste:

A Oeste das instalações da TOTAL geminavam as instalações de uma empresa do sector alimentar, dedicada à preparação de produtos alimentares. A Oeste dessas instalações encontra-se, por sua vez, um ramal de acesso ao parque de estacionamento a Norte, tal como às instalações de um outro armazém, seguido da auto-estrada A2, da qual está separado por um pequeno talude.

##### Este:

A Este do terreno utilizado pela Total encontrava-se uma estrada, por onde se fazia o acesso principal ao armazém, nomeadamente os veículos de transporte de produtos. Do outro lado dessa estrada encontram-se terrenos baldios, nivelados e, ocasionalmente, utilizados para estacionamento ou manobras de viaturas.

##### Sul:

A Sul da parcela encontra-se uma propriedade residencial com quintal, anteriormente referida. Este quintal tem instalado um poço de extracção de água subterrânea, para uso exclusivo de irrigação do quintal, segundo comunicação pessoal do proprietário. O poço foi medido, e atingia uma profundidade de 22 m, contudo o nível da água encontrava-se no momento da visita (22 de Dezembro de 2005, por parte da URS), a 15,41 m de profundidade. Mais a Sul da propriedade encontrava-se o ramal de acesso ao parque de estacionamento na zona Norte das instalações.

#### **4.2.6 Geologia**

Segundo a Folha 4 da Carta Geológica de Lisboa, à escala 1:50000, a formação geológica subjacente à parte Norte das instalações da TOTAL enquadra-se no Pliocénico Indiferenciado. Localmente, esta formação subjaz à camada com fauna astiana do Alfeite, e esta, por sua vez, a uma formação recente de 'calhaus e areias'. Através da observação do testemunho das sondagens efectuadas pela URS foi possível detectar uma formação do Pliocénico Indiferenciado, o qual foi intersectado à profundidade de 13,5 metros. A este nível sobrepõe-se outro,



denominado na Carta Geológica, de “calhaus e areias”. Durante as sondagens foram encontradas estruturas antrópicas à profundidade de 7,5 metros (F-26), daí poder afirmar-se que, com certeza o aterro que nivela a superfície topográfica atinge, nesse ponto, no mínimo uma espessura igual (URS, 2006).

O Quadro 4.1 faz um resumo geral dos materiais atravessados nas sondagens efectuadas pela URS.

**Quadro 4.1 – Litologia geral do subsolo do terreno**

<b>Profundidade da base (m)</b>	<b>Descrição</b>
0,1	Aterro de saibro no exterior das instalações e pavimento de alcatrão no interior.
Variável entre 1,0-4,5	Material de textura heterogénea, frequentemente seixos rolados em matriz arenosa ou silte argilosa.
Variável entre 2,50 e 8,10	Material silte argilosa cinza esverdeada, frequentemente afectado pela presença de hidrocarbonetos.
13,50	Calhaus e areias. A base deste material só foi intersectada uma vez.
>13,50	Abaixo deste nível encontram-se areias médias do “Pliocénico Indiferenciado”.

(Fonte: adaptado de URS, 2006)

Nota-se que o aparecimento da camada de calhaus e areias, autóctone do local, é gradualmente mais profundo quando se caminha para Norte (URS, 2006). É de salientar a presença de hidrocarbonetos detectada entre os 2,50 e 8,10 metros de profundidade, tal como se refere no Quadro 4.1.

Salienta-se que, para todas as sondagens foram representados os respectivos perfis, com a descrição das camadas geológicas atravessadas em cada sondagem.

#### **4.2.7 Hidrogeologia**

O nível freático regional foi intersectado aos 17 m de profundidade, numa formação arenosa, de granulidade média a fina, do Pliocénico Indiferenciado, a qual apresenta permeabilidade visual moderada. Os materiais sobrejacentes, apesar de apresentarem características heterogéneas, têm em comum a existência de uma matriz silte argilosa, a qual contribui para que apresentem em geral, permeabilidade baixa. Foi observada a existência de pequenos níveis suspensos, nos quais se acumula água em época de chuvas. Dado que o nível freático sob o terreno se encontrava à profundidade aproximada de 17,5 metros, só uma das sondagens (F-25), realizada com o propósito específico de avaliar a qualidade da água subterrânea, o interceptou, daí não ter sido possível determinar a direcção do fluxo da água subterrânea, uma vez que são necessários pelo menos três pontos para o fazer. Segundo a Folha 442 da Carta Militar de Portugal, edição de 1993 (conforme na Figura A.5, em anexo), o terreno situa-se sobre um interflúvio com orientação

Norte-Sul. Dado que o sistema de drenagem global da zona se dirige a Sul, em direcção ao rio Guarda-Mor, estima-se que o fluxo subterrâneo se dirija também nessa direcção (URS, 2006).

#### **4.2.8 Receptores sensíveis**

No caso de ser detectada uma contaminação de solos e ou águas subterrâneas nas proximidades das instalações devem ser considerados os potenciais receptores sensíveis, nomeadamente:

- novos utilizadores das instalações ocupadas pela TOTAL,
- empresa do sector alimentar que se encontra situada a Oeste do armazém,
- propriedade residencial situada a Sul, cujo quintal inclui um poço com extracção de águas subterrâneas, e
- todos os utilizadores de poços de captação da água subterrânea referentes ao lençol freático regional, onde se localiza o armazém.

A identificação dos receptores sensíveis vai variar em função da dimensão e características da contaminação, bem como das vias de exposição existentes na zona afectada.

#### **4.2.9 Potenciais fontes de contaminação**

A identificação dos potenciais contaminantes está intrinsecamente associada às potenciais fontes de contaminação.

Associadas às operações da TOTAL, durante o período de exercício de actividade no armazém, identificam-se as potenciais fontes de contaminação:

- fuga do reservatório subterrâneo de fuel-óleo e das respectivas operações de descarga;
- fuga dos reservatórios aéreos de matérias primas e produto final;
- fugas através de embalagens danificadas de lubrificantes e aditivos;
- fugas de lubrificantes e aditivos no sistema de drenagem de águas residuais industriais, e
- derrames durante a manipulação de lubrificantes, nas operações de carga e descarga.

Para estas potenciais fontes será expectável encontrar uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa (isto é, com mais de 14 átomos de carbono), com predominância para hidrocarbonetos alifáticos, presença residual de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), podendo ainda apresentar concentrações significativas de alguns metais, tais como vanádio e níquel, tal como descrito no capítulo 3.3.1 “Hidrocarbonetos”.

Dadas as condições geológicas e hidrogeológicas da zona, que conferem baixa permeabilidade ao solo devido à presença de argilas, e a própria viscosidade dos produtos, em particular dos lubrificantes, pode-se considerar que estes contaminantes se encontrarão adsorvidos à fracção fina do solo e, praticamente, imóveis. Por outro lado, a reduzida volatilidade dos lubrificantes e fuel-óleo assegurarão um baixo teor de vapores no solo.

A contaminação apenas atingirá o nível freático se o volume libertado for superior à capacidade de retenção do solo entre a fonte de contaminação e o nível freático. Caso atinja o nível freático, os hidrocarbonetos de lubrificantes e fuel-óleo, uma vez que são NAPL, permanecerão a flutuar sobre o lençol freático ou afundarão, consoante as densidades e características descritas no Quadro 3.5.

Geralmente, para simular comportamento dos contaminantes no ecossistema são utilizados programas de simulação que se baseiam em modelos matemáticos. Estes constituem uma ferramenta útil para a avaliação de risco, uma vez que permitem uma maior flexibilidade na avaliação das necessidades de remediação e na escolha de alternativas de minimização do risco. Existem vários programas de simulação para estimar a dispersão de determinado contaminante em função da zona do solo, tais como:

- zona não saturada - *Variably Saturated 2D Flow and Transport* (VS2DT)
- zona saturada - MODFLOW, MODPATH, MT3D

No caso de estudo foi utilizado o *Risk-Integrated Software for Clean-Ups. Risc 4.03* (Waterloo Hydrogeologic, 2003) baseado nos protocolos da EPA e ASTM. Este programa de simulação pode ser utilizado para avaliar a exposição humana em solos e águas subterrâneas contaminadas (incluindo a água usada, somente, para fins de irrigação), e como tal aplica-se quer a zonas não saturadas quer a zonas saturadas.

Os resultados analíticos de amostras de solos, águas subterrâneas e de emissões atmosféricas podem ser utilizados como dados de entrada, directamente, no programa para avaliar o seu índice de risco, ou utilizados como dados de entrada para executar modelos de destino e transporte.

Este programa contém uma base de dados de 87 substâncias contaminantes, incluindo fracções de TPH. Os adultos, crianças e trabalhadores são os receptores típicos considerados, sendo consideradas as seguintes vias de exposição (Environment Agency, 2003):

- ingestão directa de solo contaminado,
- inalação de compostos voláteis no exterior, e
- inalação de compostos voláteis no interior.

Para além das operações da TOTAL, não são de ignorar outras potenciais fontes de contaminação. O armazém, como anteriormente referido na descrição da Morfologia do Terreno e Geologia, está instalado sobre um aterro, anterior a 1989. O material desse aterro poderá também constituir uma potencial fonte de contaminação de solo e ou águas subterrâneas, não sendo possível identificar se há ou não contaminantes associados, uma vez que se desconhecem as características do material desse aterro.

### **4.3 Metodologia Aplicada**

A metodologia aplicada pela TOTAL, para avaliar o risco de contaminação de solos e águas subterrâneas na zona do armazém que pretendia desactivar, foi a preconizada pela Agência Portuguesa do Ambiente (Divisão de Resíduos Sectoriais e Solos Contaminados), o então Instituto dos Resíduos (APA, 2007b) - “*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario*” (MEE, 1997a). Das três abordagens possíveis, a TOTAL adoptou a abordagem AREL, Avaliação de Risco Específica para o Local, descrita no capítulo 3.2.2.

Tal como referido anteriormente a TOTAL procedeu à consulta de empresas internacionais com *know-how* reconhecido na área de avaliação e remediação de solos contaminados no sector petrolífero, para a realização destes trabalhos.

#### **4.3.1 Avaliação inicial**

A primeira fase desta avaliação inicial consta essencialmente do enquadramento histórico do local, bem com, do levantamento geológico e hidrogeológico da zona, anteriormente apresentados no início deste capítulo.

Com a informação recolhida nesta fase, apenas foi possível identificar as potenciais fontes de contaminação associadas às actividades da TOTAL no armazém. Assim, foram identificados como potenciais fontes de contaminação as seguintes zonas, que se encontram representadas na Figura 4.1:

- ✓ depósito de lubrificantes na área coberta;
- ✓ área de fabricação e armazenamento de lubrificantes na área coberta;
- ✓ reservatório do fuel-óleo subterrâneo existente no exterior;
- ✓ zona de carga e descarga de produtos de matéria-prima e lubrificantes;
- ✓ sistema de drenagem de águas residuais industriais;
- ✓ zona de armazenamento de produtos de quarentena e obsoletos.

Da informação recolhida salientam-se alguns factos relevantes:

- a circulação de matéria prima e lubrificantes era feita através de tubagens que ligavam os vários reservatórios, o que poderá constituir uma potencial zona de contaminação por derrames ou fugas nestas tubagens.
- A manipulação de embalagens dentro do armazém era feita por empilhadores que deslocavam os produtos embalados em paletes de madeira. O manuseamento de

embalagens tem associado o risco de derrames, por deformação das embalagens causada durante a operação de transporte e manuseamento pelo empilhador.

- O reservatório subterrâneo de fuel-óleo alimentava a caldeira por um sistema de tubagens também enterrado. A ausência de informação relativa às características e manutenções deste reservatório e infra-estruturas associadas constituem uma potencial fonte de contaminação.
- O armazenamento de produtos de quarentena e obsoletos era feito no exterior sobre paletes de madeira. A exposição prolongada destes produtos a condições climáticas variadas poderão constituir um risco de contaminação por fugas e derrame das próprias embalagens.
- O pavimento do local de carga e descarga apresentava-se em mau estado de conservação, com alguns abatimentos e zonas re-pavimentadas, apresentado um risco de infiltração para potenciais contaminantes.
- Em 2003 foi registado um assalto ao armazém, com derrame de lubrificante que se encontrava num reservatório exterior (com capacidade de 1 m<sup>3</sup>). Estima-se que o derrame, de cerca de 300 litros, tenha ficado confinado em redor do reservatório, tendo parte do produto derramado entrado no sistema de drenagem. No local foram tomadas medidas imediatas no sentido de conter o derrame, nomeadamente colocação de areia absorvente em redor do derrame e nos sumidouros mais próximos. Procedeu-se, posteriormente, à remoção do produto derramado e limpeza dos sumidouros e sistema de drenagem de águas residuais por entidade especializada e autorizada pelo então Instituto dos Resíduos.
- Na sequência do assalto registado foi instalado, ainda em 2003, um separador de hidrocarbonetos, para recolher quaisquer possíveis lubrificantes derramados na parte exterior do armazém e assim minimizar quaisquer impactes ambientais para o exterior do terreno do armazém.
- A ausência de registos ou histórico de outros derrames ou fugas durante o período de actividade da TOTAL no armazém não indiciava a presença de contaminação nos solos e/ou águas subterrâneas.

Uma vez que a informação recolhida não foi conclusiva para proceder ao modelo conceptual da contaminação no local procedeu-se a uma avaliação mais detalhada, a Fase 2.

#### **4.3.2 Avaliação detalhada do local**

A Avaliação Detalhada do Local foi faseada em três programas de amostragem com objectivos distintos, nomeadamente:

1º Programa de Amostragem – Localização da potencial fonte de contaminação na parcela do armazém explorado pela TOTAL;

2º Programa de Amostragem – Avaliação da extensão da contaminação de solos dentro na parcela do armazém explorado pela TOTAL;

3º Programa de Amostragem – Avaliação da extensão total da contaminação de solos e águas subterrâneas.

Os Programas de Amostragem consistiram na perfuração mecânica e sondagens por rotação a seco (Figura A.6, em anexo), com instalação de um tubo de U-PVC, um anel de gravilha, com “compactonite” (*pellets* de bentonite activada) nas zonas a isolar, para evitar possível contaminação para camadas mais profundas e contaminação procedente da superfície, sendo ainda colocadas tampas de pavimento com junta estanque desenhadas para a passagem de veículos (Hígidos, 2005a). Foram realizados um total de 21 pontos de sondagem, descritos da seguinte forma:

- 8 sondagens no 1º programa, identificadas como F1, F2, F3, F4, F5, F6, F7 e F8;
- 7 sondagens no 2º programa, identificadas como F9, F10, F11, F12, F13, F14 e F15;
- 6 sondagens no 3º programa, identificadas como F21, F22, F23, F24, F25 e F26.

Os trabalhos de amostragem foram realizados de acordo com o referencial “*Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites in Ontario*” conforme referido no “*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario*”.

Os testemunhos de sondagem (detritos litológicos obtidos por perfuração com sonda de rotação) foram analisados face às suas características organolépticas, bem como recolha de amostras para algumas medições *in situ*, nomeadamente do teor em COVs através do equipamento *Photo-Ionization Detector* (PID) no 1º e 2º programas de amostragem, tal como representado na Figura A.7, em anexo.

Para cada ponto de sondagem foi registada a descrição litológica, com base na observação dos testemunhos de sondagem (Figura A.8, em anexo). Em cada sondagem foi, de acordo com as características organolépticas, tomada uma amostra na parte mais contaminada e outra a maior profundidade, onde o solo aparentava já estar limpo, de forma a poder limitar-se o troço contaminado para uma posterior estimativa do volume de solo contaminado (URS, 2006).

No total foram recolhidas 40 amostras distribuídas da seguinte forma:

- 1º Programa de Amostragem – 12 amostras de solo;
- 2º Programa de Amostragem – 14 amostras de solo;
- 3º Programa de Amostragem – 12 amostras de solo e 2 amostras de águas subterrâneas.

Todas as amostras recolhidas em recipientes de vidro esterilizados foram mantidas em condições refrigeradas até serem enviadas para análise. As amostras relativas ao primeiro e segundo

programa de amostragem foram enviadas para o laboratório “TAUW”, e as amostras relativas ao terceiro programa foram enviadas, em expresso nocturno no próprio dia, para o laboratório “Analytico”, ambos na Holanda.

Os programas de amostragem foram articulados com os laboratórios, que disponibilizaram os recipientes para a recolha das amostras, dando as indicações de armazenamento e refrigeração e datas para envio das amostras para o laboratório, em conformidade com o *holding time* estabelecido para os métodos analíticos utilizados. Apesar de não ter sido disponibilizada a informação relativa aos *holding time*, foi possível constatar através dos relatórios analíticos que o tempo decorrido entre a colheita da amostra e a determinação analítica não ultrapassou os 11 dias.

A gama de compostos analisados foi ajustada em função dos resultados obtidos tendo, como ponto de partida, a composição dos principais compostos dos potenciais contaminantes, nomeadamente lubrificantes e fuel-óleo, tal como apresentado no Quadro 4.2.

No 3º programa de amostragem, optou-se por realizar determinações analíticas a um espectro mais alargado de parâmetros, designado de *TerrAtest*, para avaliar a existência de outra fonte de contaminação na parte exterior ao armazém. O *TerrAtest* inclui a análise dos seguintes grupos de compostos:

- PAH
- Pesticidas Orgânicos Clorados
- Compostos Orgânicos Vários
- Ftalatos
- PCB
- Metais

Optou-se por realizar estas determinações analíticas mais detalhadas (*TerrAtest*) às sondagens F21, F22 e F23, uma vez que F21 e F23 se encontram na parte exterior ao armazém e F22 na parte interior. Assim, o objectivo consistiu em avaliar se a fonte de contaminação poderia ter origem externa, distinta das actividades da TOTAL.

No Quadro 4.2 encontra-se resumido o conjunto de parâmetros analisados nos vários programas de amostragem, bem como os respectivos métodos e técnicas utilizadas.

**Quadro 4.2 – Conjunto de compostos analisados nos Programas de Amostragem**

<b>Programa de amostragem</b>	<b>Tipo de amostra</b>	<b>Compostos</b>	<b>Métodos e Técnicas</b>
1º Programa de Amostragem	Solos	<p><b>TPH:</b> C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> e C<sub>&gt;10</sub>-C<sub>40</sub>.</p> <p><b>PAH:</b> benzeno, tolueno, etil-benzeno, xilenos totais e naftaleno.</p> <p><b>Metais:</b> arsénio (As), cádmio (Cd), crómio total (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb), zinco (Zn) e mercúrio (Hg).</p>	<p><b>TPH:</b> EN-ISO 11885, por ICP-AES; ISO/DIS 16703, por CPG-FID.</p> <p><b>PAH:</b> EN-ISO 11885, por ICP-AES; ISO 15009, por CPG-SM.</p> <p><b>Metais:</b> EN-ISO 11885, por ICP-AES; EN 13657 posta a solução em ataque ácido.</p> <p><b>Mercúrio:</b> EN-ISO 11885, por ICP-AES; o-NEN 5779, por SAA-vapor frio.</p>
2º Programa de Amostragem	Solos	<b>TPH:</b> C <sub>&gt;10</sub> -C <sub>40</sub> .	<b>TPH:</b> método “interno” de laboratório, por CPG-FID.
3º Programa de Amostragem	Solos	<p><b>TPH:</b> C<sub>&gt;10</sub>-C<sub>40</sub>.</p> <p><b>PAH:</b> Naftaleno; Acenaftileno; Acenafteno; Fluoreno; Fenantreno; Antraceno; Fluoranteno; Pireno; Benzo(a)antraceno; Criseno; Benzo(b)fluoranteno; Benzo(k)fluoranteno; Benzo(a)pireno; Dibenzo(ah)antraceno; Benzo(ghi)perileno; Indeno(123cd)pireno; PAH 16 EPA (soma)* e PAH 10 VROM (soma)**.</p>	<p><b>TPH:</b> método “interno” de laboratório, por CG-FID.</p> <p><b>PAH:</b> NE 5710, por HPLC.</p> <p><b>TerrAttest:</b> por GC-MS.</p> <p><b>TerrAttest metais:</b> NVR 7322, por ICP-AES.</p>
<b>TerrAttest</b>			
	Águas subterrâneas	<p><b>TPH:</b> C<sub>&gt;10</sub>-C<sub>40</sub>.</p> <p><b>PAH:</b> Naftaleno; Acenaftileno; Acenafteno; Fluoreno; Fenantreno; Antraceno; Fluoranteno; Pireno; Benzo(a)antraceno; Criseno; Benzo(b)fluoranteno; Benzo(k)fluoranteno; Benzo(a)pireno; Dibenzo(ah)antraceno; Benzo(ghi)perileno; Indeno(123cd)pireno; PAH 16 EPA (soma)* e PAH 10 VROM (soma)**.</p>	<p><b>TPH:</b> método “interno” de laboratório, por LVI-CG-FID.</p> <p><b>PAH:</b> método “interno” de laboratório, por HPLC.</p>

\*Soma de 10 PAHs considerados pela EPA- Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Dibenzo(ah)antraceno, Indeno(123cd)pireno, Acenafteno, Acenaftileno, Antraceno, Benzo(ghi)perileno, Fluoranteno, Fluoreno, Naftaleno, Fenantreno, e Pireno. \*\* Soma de 10 PAHs considerados pelo VROM- Naftaleno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Benzo(ghi)perileno e Indeno(123cd)pireno.



Tal como referido no Quadro 4.2, no 3º programa de amostragem foi avaliada a afectação da qualidade das águas subterrâneas. O ponto de sondagem F25 foi prolongado até 4,5 metros abaixo do nível freático, de modo a possibilitar a colheita de uma amostra representativa. Nesta sondagem foi instalado um piezómetro em polietileno de alta densidade (PEAD). Além da amostra tomada no piezómetro F25, foi ainda colhida uma amostra no poço localizado a Sul, na parcela do terreno vizinho. Estas amostras de águas foram realizadas por meio de um “*bailer*”<sup>5</sup> descartável.

Piezómetro F25: Dada a dificuldade técnica em continuar a sondagem abaixo do nível freático, interceptado a 17 metros em F25, procedeu-se à execução de uma nova sondagem, utilizando um trado oco. Visto que esta segunda sondagem foi efectuada com um método destrutivo que não permitia a análise do testemunho, e dada a proximidade à sondagem F25, deu-se à amostra de água o nome F25, e anexou-se a construção do piezómetro F-27. Neste novo ponto, antes de proceder à amostragem, mediu-se a profundidade do nível da água. De seguida o piezómetro foi purgado em conformidade com critérios da EPA para a recolha da amostra.

Poço vizinho: O poço encontrava-se a bombear no momento da amostragem. A amostra foi tomada com um “*bailer*” descartável introduzido directamente no poço.

A Tabela B do Apêndice 1 do “*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario*” (MEE, 1997b) foi considerada como a referência para avaliação dos resultados analíticos relativos ao 1º e 2º programa de amostragem (Hígidos, 2005a e 2005b). Foram considerados os valores de referência relativos ao uso de solo industrial ou comercial, numa situação de água subterrânea não potável. No 3º programa de amostragem, a URS considerou os níveis de referência da Tabela 3 do “*Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act*”, relativos ao uso de solo industrial ou comercial, numa situação de água subterrânea não potável (MEE, 2004).

Uma vez que, no desenrolar dos trabalhos, foram identificados outros poços, os resultados obtidos das águas subterrâneas foram analisados em comparação com os valores para a água potável estabelecidos na Tabela 2 do “*Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act*” (MEE, 2004). Nos Quadros 4.3 e 4.4 apresentam-se os valores de referência utilizados no caso de estudo.

<sup>5</sup>

dispositivo utilizado para recolha manual de amostras de águas subterrâneas.

**Quadro 4.3 – Valores de referência utilizados nas amostras de solos e águas subterrâneas.**

Contaminante	Valores de referência da Tabela B <sup>6</sup>	Valores de referência da Tabela 3 <sup>7</sup>	Valores de referência da Tabela 2 <sup>7</sup>
	Solos (uso industrial e água não potável) (mg/kg)		Águas subterrâneas potáveis (µg/l)
<b>Metais Pesados</b>			
Arsénio	40	40	25
Cádmio	12	12	5
Crómio	750	750	50
Cobre	225	225	23
Mercúrio	10	10	0,12
Chumbo	1000	1000	10
Níquel	150	150	100
Zinco	600	600	1100
<b>PAH</b>			
Benzeno	5,3	5,3	5
Tolueno	34	34	24
Etilbenzeno	290	290	2,4
Xilenos Totais	34	34	300
Naftaleno	40	40	21
Acenaftileno	840	840	310
Acenafteno	1300	1300	20
Fluoreno	350	350	280
Fenantreno	40	40	63
Antraceno	28	28	12
Fluoranteno	40	40	130
Pireno	250	250	40
Benzo(a)antraceno	40	40	0,2
Criseno	19	19	0,5
Benzo(b)fluoranteno	19	19	0,2
Benzo(k)fluoranteno	19	19	0,2
Benzo(a)pireno	1,9	1,9	0,01
Dibenzo(ah)antraceno	1,9	1,9	0,2
Benzo(ghi)perileno	40	40	0,2
Indeno(123cd)pireno	19	19	0,2
PAH 16 EPA (soma)	não disponível	não disponível	não disponível
PAH 10 VROM (soma)	não disponível	não disponível	não disponível
<b>TPH</b>			
C <sub>&gt;6</sub> -C <sub>10</sub>	1000	230	1000 (a soma das duas fracções deve ser inferior a 1000)
C <sub>&gt;10</sub> -C <sub>16</sub>	não disponível	150	
C <sub>&gt;16</sub> -C <sub>34</sub>	não disponível	1700	1000 (a soma das duas fracções deve ser inferior a 1000)
C <sub>&gt;34</sub>	não disponível	3300	
C <sub>&gt;10</sub> -C <sub>40</sub>	5000	não disponível	não disponível

<sup>6</sup> - (MEE, 1997b)

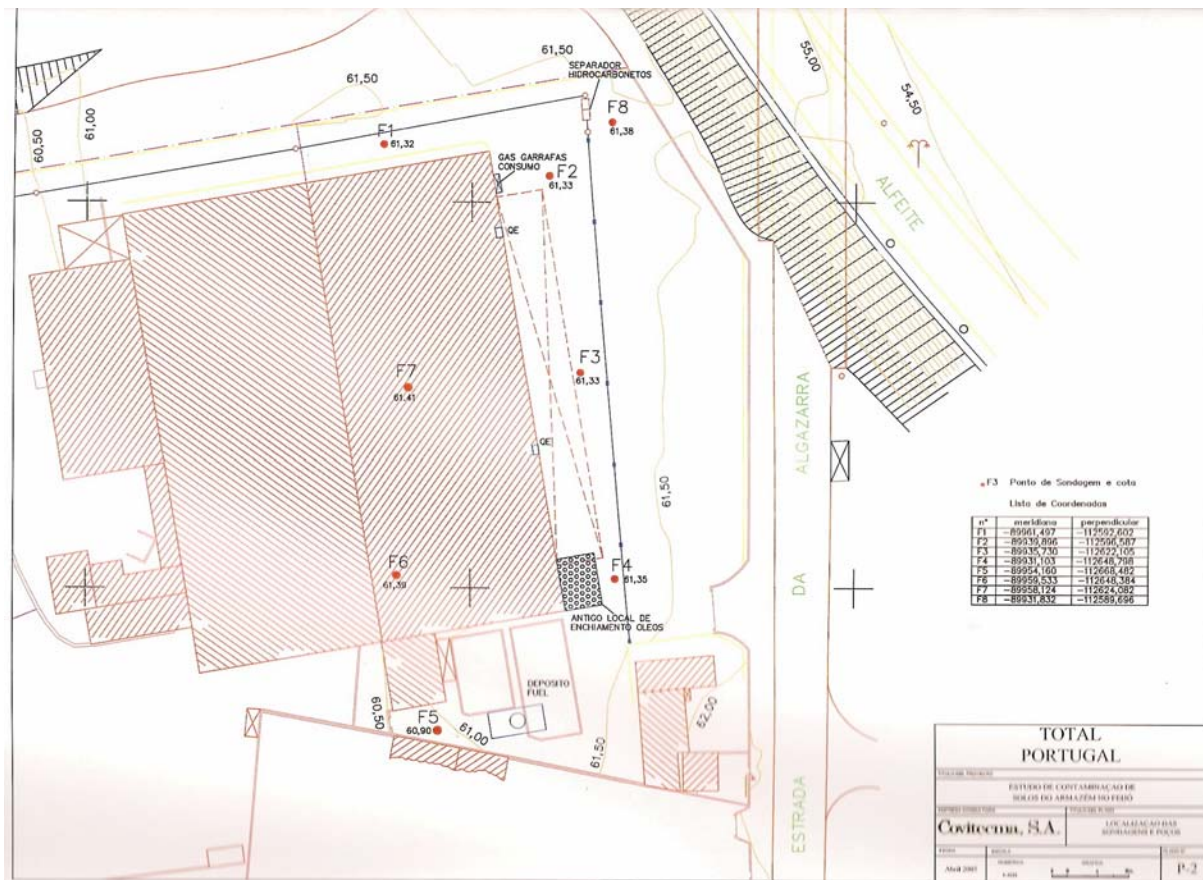
<sup>7</sup> - (MEE, 2004)

**Quadro 4.4 – Valores de referência utilizados para a determinação analítica *TerrAtest***

<b>Valores de referência da Tabela 3<sup>8</sup></b>	
<b>Contaminantes <i>TerrAtest</i></b>	<b>Solos (uso industrial e água não potável) (mg/kg)</b>
<b>Metais Pesados</b>	
Arsénio	40
Bário	1500
Berílio	1,2
Cádmio	12
Crómio	750
Cobalto	80
Cobre	225
Mercúrio	10
Chumbo	1000
Molibdénio	40
Níquel	150
Vanádio	200
Zinco	600
<b>PCB</b>	
52 (2,2',5,5'-tetraclorobifenilo)	não disponível
101 (2,2',4,5,5'-pentaclorobifenilo)	não disponível
118 (2,2',4,4',5-pentaclorobifenilo)	não disponível
138 (2,2',3,4,4',5'-hexaclorobifenilo)	não disponível
153 (2,2',4,4',5,5'-hexaclorobifenilo)	não disponível
180 (2,2',3,3',4',5, 5'-heptaclorobifenilo)	não disponível
(6) soma	não disponível
(7) soma	não disponível
<b>PAH</b>	
Naftaleno	40
Acenafteno	1300
Fluoreno	350
Fenantreno	40
Fluoranteno	40
Pireno	250
Benzo(a)antraceno	40
Criseno	19
Benzo(b)fluoranteno	19
Benzo(k)fluoranteno	19
Benzo(a)pireno	1,9
Benzo(ghi)perileno	40
Indeno(123cd)pireno	19
PAH 16 EPA (soma)	não disponível
PAH 10 VROM (soma)	não disponível
<b>Pesticidas Orgânicos Clorados</b>	
4,4-DDE	2,4
DDT/DDE/DDD(soma)	7,9
<b>Compostos Orgânicos Vários</b>	
Bifenilo	4,3
<b>Ftalatos</b>	
Ftalatos de bisetilhexileno	330
Ftalatos (soma)	não disponível

<sup>8</sup> - (MEE, 2004)

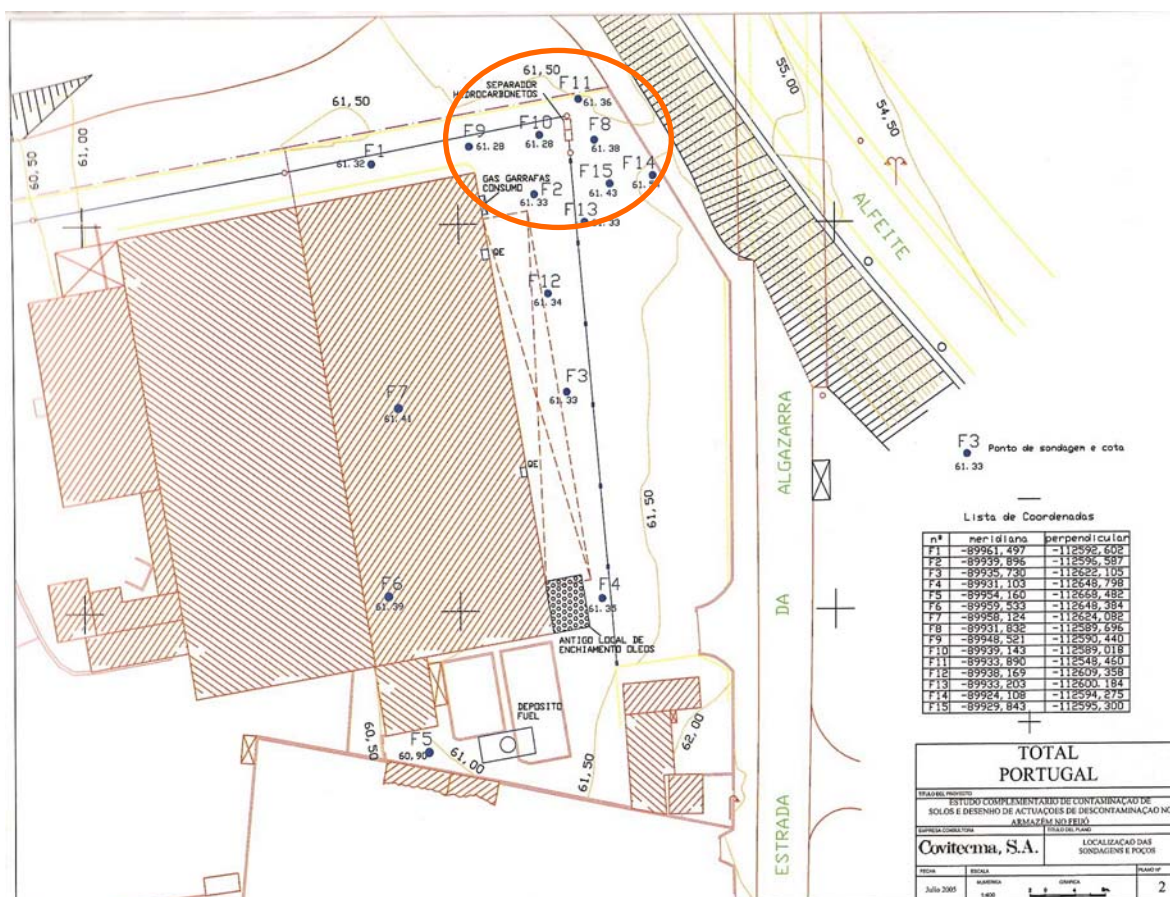
As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam, respectivamente as plantas com a localização dos pontos de sondagem para os três programas de amostragem.



**Figura 4.2** - Localização dos 8 pontos de sondagem relativos ao primeiro programa de amostragem (Fonte: Hígidos, 2005b)

Pretendeu-se, com estas primeiras oito sondagens, confirmar se alguma das potenciais fontes de contaminação teriam efectivamente gerado uma contaminação dos solos.

Tendo-se concluído que havia uma resposta positiva, para identificar a extensão da contaminação, foi desenvolvido o 2º Programa de Amostragem, que consistiu na selecção de 7 novos pontos de sondagem, com uma localização direccionada, em redor dos pontos de sondagem F2 e F8, tal como apresentados na Figura 4.3 (por F9, F10, F11, F12, F13, F14 e F15). Os resultados obtidos, para as amostras colhidas nos restantes pontos de sondagens (F1, F3, F4, F5, F6 e F7), não apresentaram, para os parâmetros considerados, valores de concentração significativos. Esta informação permite eliminar as potenciais fontes de contaminação associadas à localização destes mesmos pontos.



**Figura 4.3** - Localização dos pontos de sondagem relativos ao primeiro e segundo programa de amostragem (Fonte: Hígidus, 2005b)

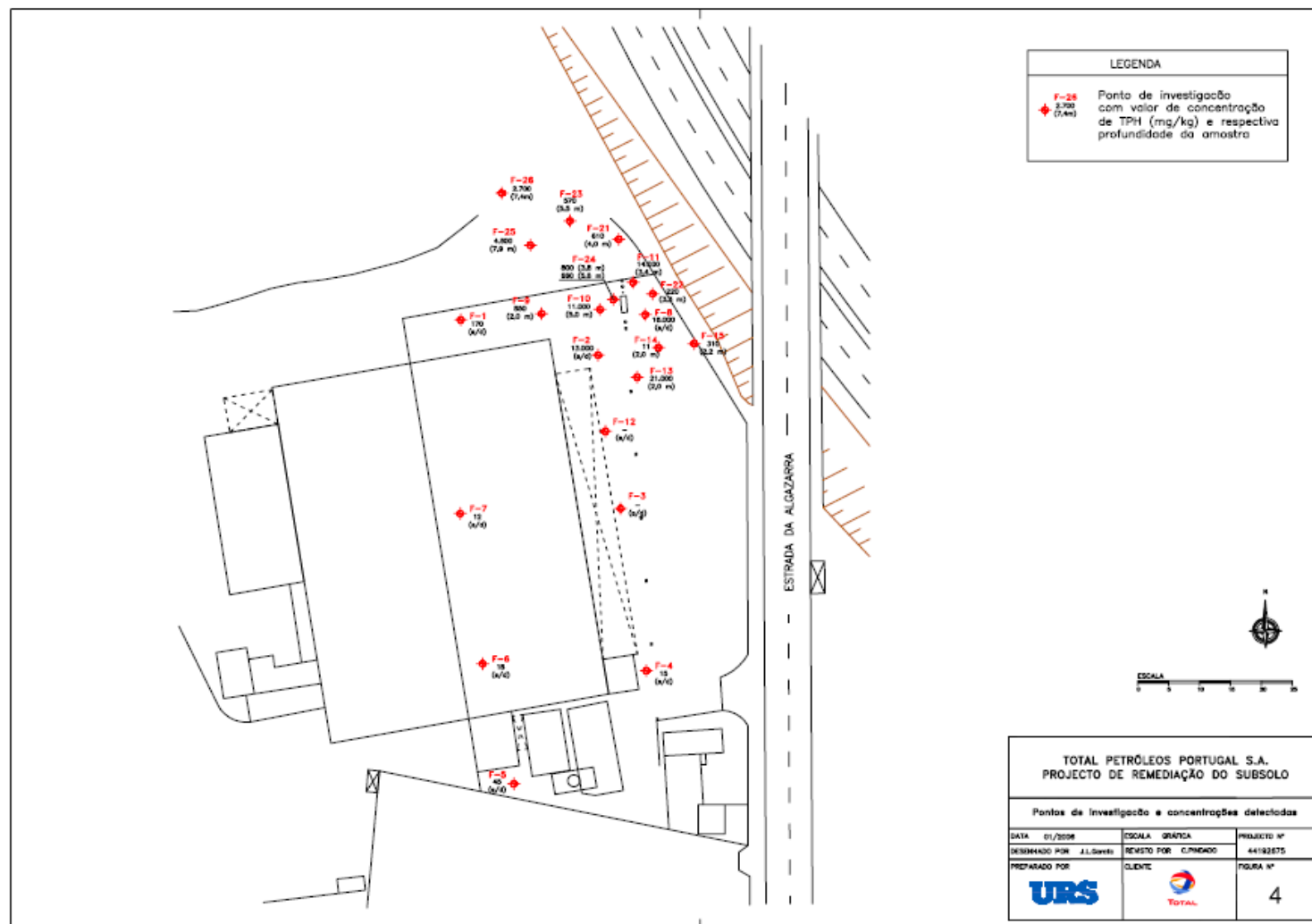
Foi estabelecido, para este 2º programa de amostragem, que todos os pontos de sondagens seriam realizados até uma profundidade de 5 metros; com excepção do ponto F10, onde a perfuração do ponto de sondagem atingiria os 15 metros, com o objectivo de alcançar o nível freático. Para cada ponto de sondagem foram recolhidas amostras a profundidades distintas, variando entre 2,00 a 6,30 metros de profundidade.

Não se recolheram amostras de água subterrânea, uma vez que em nenhuma das sondagens foi atingido o nível freático.

Uma vez que foi detectada a presença significativa de hidrocarbonetos em pontos de sondagem próximos do limite da propriedade, junto à vedação que delimita o armazém, foi realizado o 3º programa de amostragem de modo a delimitar toda a área afectada pela contaminação, quer ao nível dos solos, quer ao nível das águas subterrâneas. Pretendeu-se, com este programa, refinar o modelo conceptual da contaminação do local.

O 3º programa de amostragem consistiu na selecção de 6 novos pontos de sondagem com uma localização direccionada, tendo 4 deles sido realizados no parque de estacionamento exterior e os restantes 2, próximo dos pontos de sondagem F8 e F11 (Figura 4.4, representados por F21, F22, F23, F24, F25 e F26).





**Figura 4.4** - Localização do conjunto de pontos de sondagem relativos aos três programas de amostras (Fonte: URS, 2006)

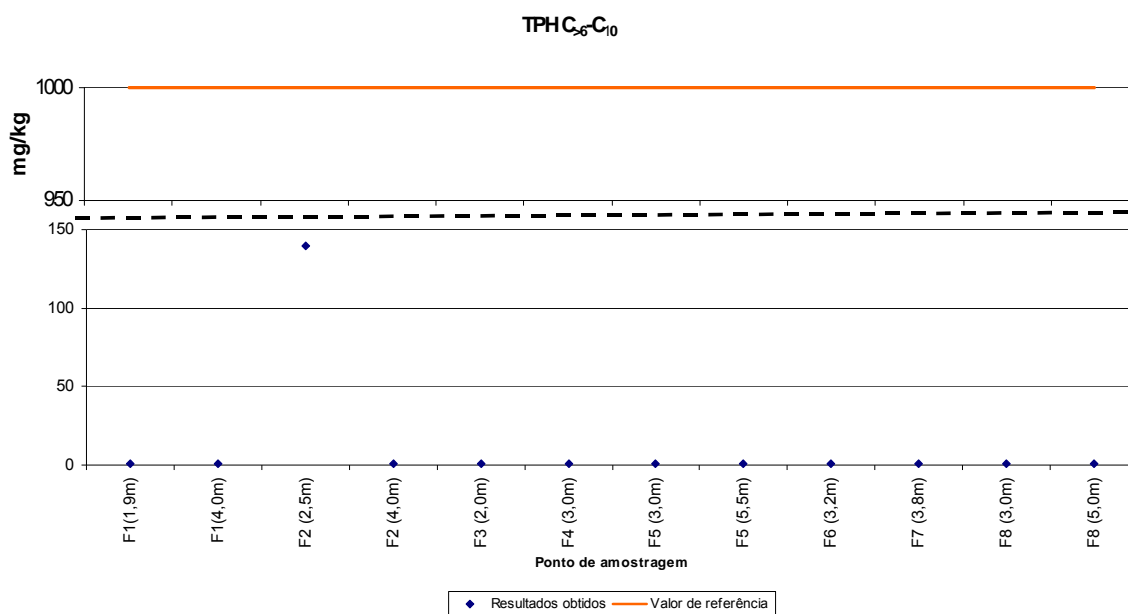
Se, por um lado, a recolha de amostras na parte exterior do armazém poderia dar mais informações sobre a extensão da contaminação, por outro lado também não poderia ser excluída a hipótese de haver uma outra fonte de contaminação, de origem distinta das actividades da TOTAL. Por isso, para além das determinações analíticas de TPH  $C_{>10}-C_{40}$ , foram realizadas determinações analíticas a um espectro de parâmetros mais alargado, designado de *TerrAttest* às sondagens F21, F22 e F23, é de referir que F21 e F23 se encontram na parte exterior ao armazém, e F22 na parte interior.

Nas Figuras 4.5 a 4.12 e Quadros 4.3 e 4.4 apresentam-se os resultados das determinações analíticas de todas as amostras de solos e águas subterrâneas analisadas, por grupos de compostos.

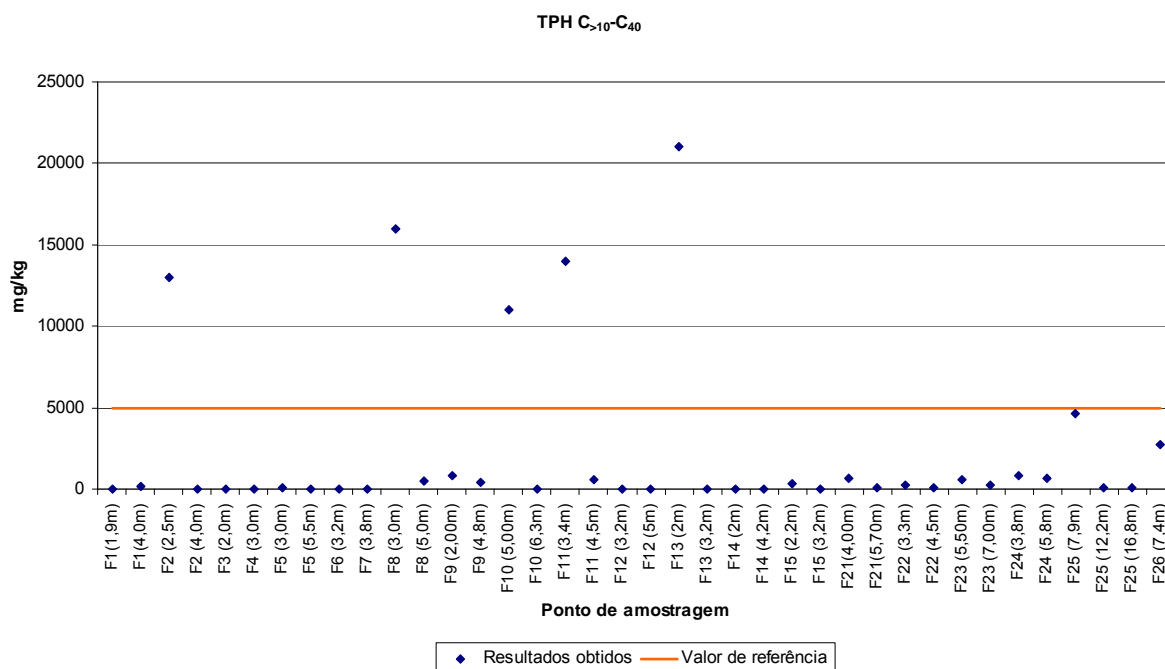
#### ➤ Resultados analíticos aos solos

##### Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH)

Nas Figuras 4.5 e 4.6 apresentam-se os resultados relativos às fracções de TPH  $C_{>6}-C_{10}$  e TPH  $C_{>10}-C_{40}$ , respectivamente.



**Figura 4.5** - Resultados analíticos das concentrações de TPH  $C_{>6}-C_{10}$  das amostras de solos analisadas



**Figura 4.6** - Resultados analíticos das concentrações de TPH  $C_{>10}-C_{40}$  das amostras analisadas

Os resultados analíticos da Figuras 4.5 permitem dizer que a presença de TPH para as fracções  $C_{>6}-C_{10}$  é praticamente inexistente, com apenas um registo de um valor de 140 mg/kg, que se encontra muito abaixo do valor de referência considerado (1000 mg/kg).

Por outro lado, os resultados da Figura 4.6, revelaram a presença significativa de fracções de TPH  $C_{>10}-C_{40}$  em várias das amostras analisadas, chegando a ultrapassar o valor de referência considerado (5000 mg/kg) nos pontos de sondagem F2, F8, F10, F11, F13. No ponto de sondagem F25, a 7,9 m de profundidade, a amostra obteve um valor de concentração (4600 mg/kg), muito próximo do valor de referência.

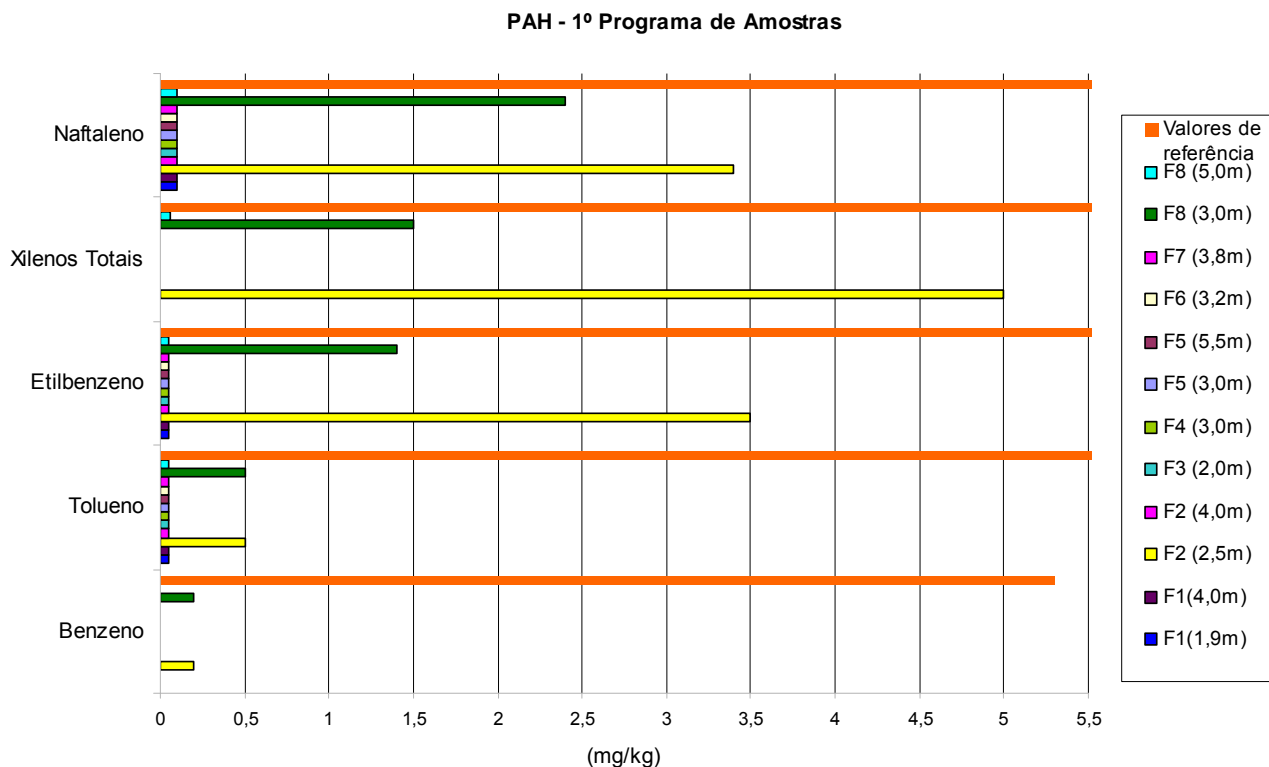
Os pontos de sondagem onde se obtiveram os valores mais elevados de TPH  $C_{>10}-C_{40}$  (F2, F8, F10, F11, F13) localizam-se todos na mesma zona, junto ao sistema de drenagem de águas pluviais do armazém, mais precisamente em redor do separador de hidrocarbonetos, onde se realizavam as operações de carga e descarga de produtos lubrificantes embalados. O ponto de sondagem F25 localiza-se na mesma zona, mais a norte, já fora da área do armazém. Este ponto localiza-se no terreno comum ao condomínio, onde se insere o armazém, que é utilizado como parque de estacionamento.

De acordo com o capítulo 3.3.1 “Hidrocarbonetos”, a presença de fracções de hidrocarbonetos de cadeias médias a longas, como as de TPH  $C_{>10}-C_{40}$ , poderá estar associada à presença de produtos petrolíferos tais como gasóleo, fuel-óleo e lubrificantes.



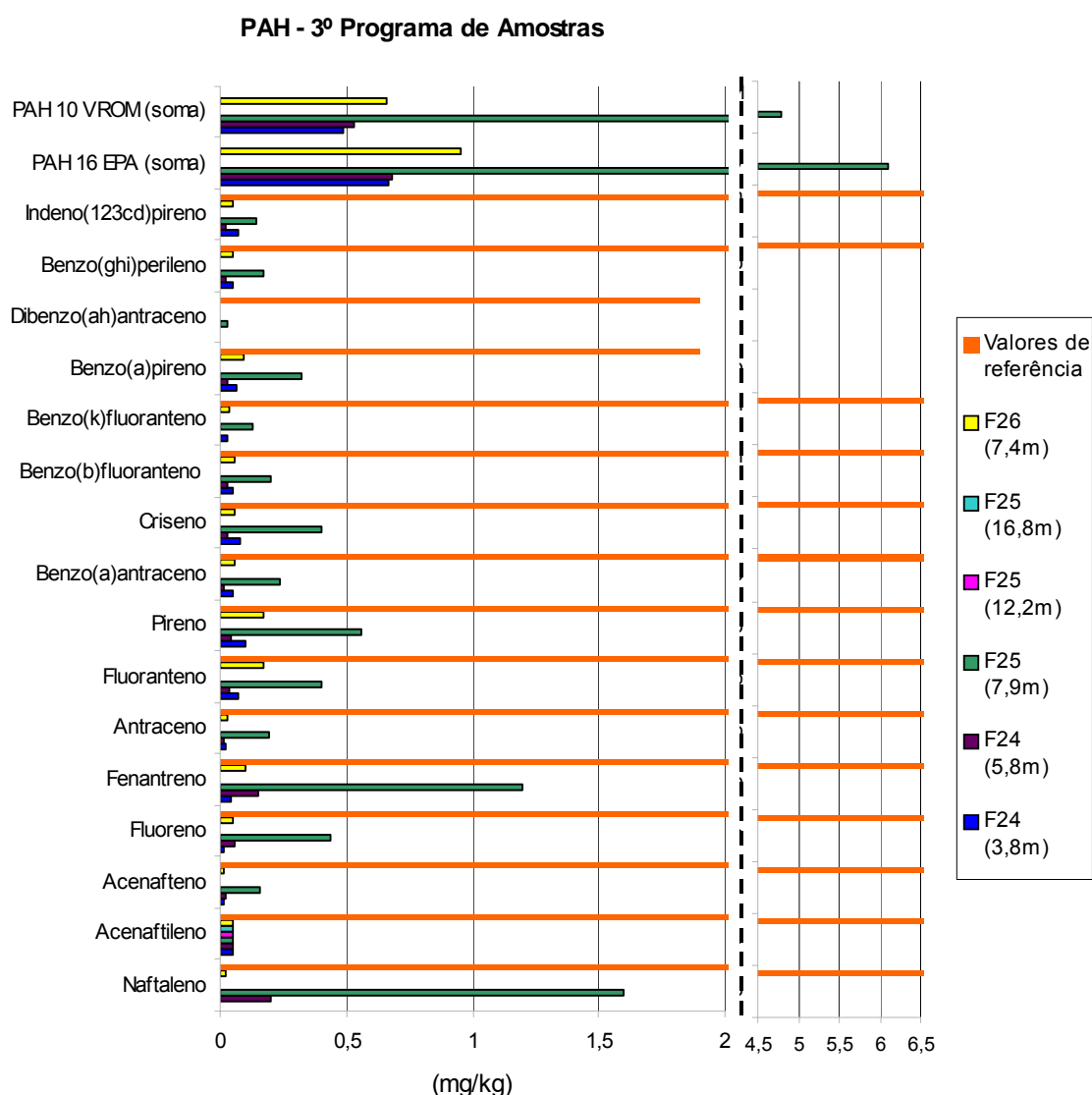
### Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAH)

Os resultados relativos aos PAH são apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8, relativos aos resultados das amostras do 1º Programa de Amostragem e do 3º Programa de Amostragem (onde foram analisados PAHs distintos), respectivamente.



**Figura 4.7 - Resultados analíticos das concentrações dos compostos de PAH analisados no 1º Programa de Amostragem**

Para qualquer uma das amostras, relativas ao 1º programa de amostragem, não foram identificados valores significativos de compostos aromáticos, uma vez que as concentrações obtidas para os vários compostos foram bastante inferiores aos valores de referência considerados (Figura 4.7). Contudo, em duas das amostras recolhidas, F2 (2,5m) e F8 (3,0m), foram registados valores mais elevados quando comparados com as restantes amostras, em particular nos compostos xilenos totais, naftaleno e etilbenzeno.



**Figura 4.8** - Resultados analíticos das concentrações de PAH das amostras analisadas no 3º Programa de Amostragem

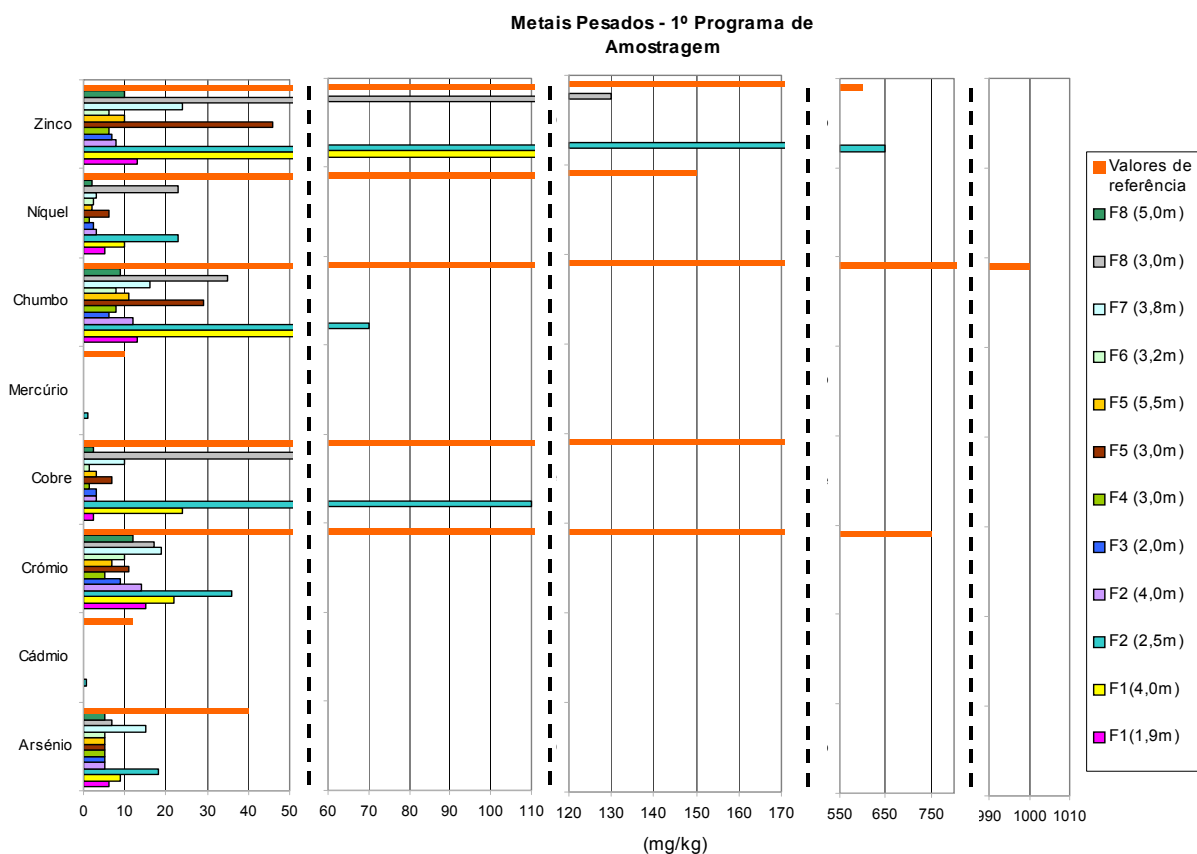
No 3º programa de amostragem, foi considerado um conjunto mais alargado de compostos. Os resultados analíticos para a soma dos 10 PAHs considerados pelo VROM e os 16 PAHs considerados pela EPA não puderam ser comparados com os valores de referência, uma vez que não se encontram listados na Tabela B do Apêndice 1 do “*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario*” (MEE, 1997b).

Analisando a Figura 4.8 para os restantes compostos, verifica-se que todos apresentaram concentrações muito abaixo dos valores de referência. Contudo, no ponto de sondagem F25, a 7,9 m de profundidade, foram registados valores com maior expressão.

De acordo com o capítulo 3.3.1 “Hidrocarbonetos”, a presença residual de PAH pode estar associada a contaminações de hidrocarbonetos de petróleo, o facto de ser residual deve-se à sua de biodegradação e dispersão.

## Metais Pesados

A Figura 4.9 apresenta os resultados obtidos referentes às concentrações de metais pesados presentes nas amostras do 1º Programa de Amostragem. No 3º Programa de Amostragem, também foram analisadas as concentrações de metais pesados em algumas amostras, visto integrados na análise *TerrAtest* encontram-se desenvolvidos mais abaixo.



**Figura 4.9 - Resultados analíticos das concentrações de metais pesados das amostras analisadas no 1º Programa de Amostragem**

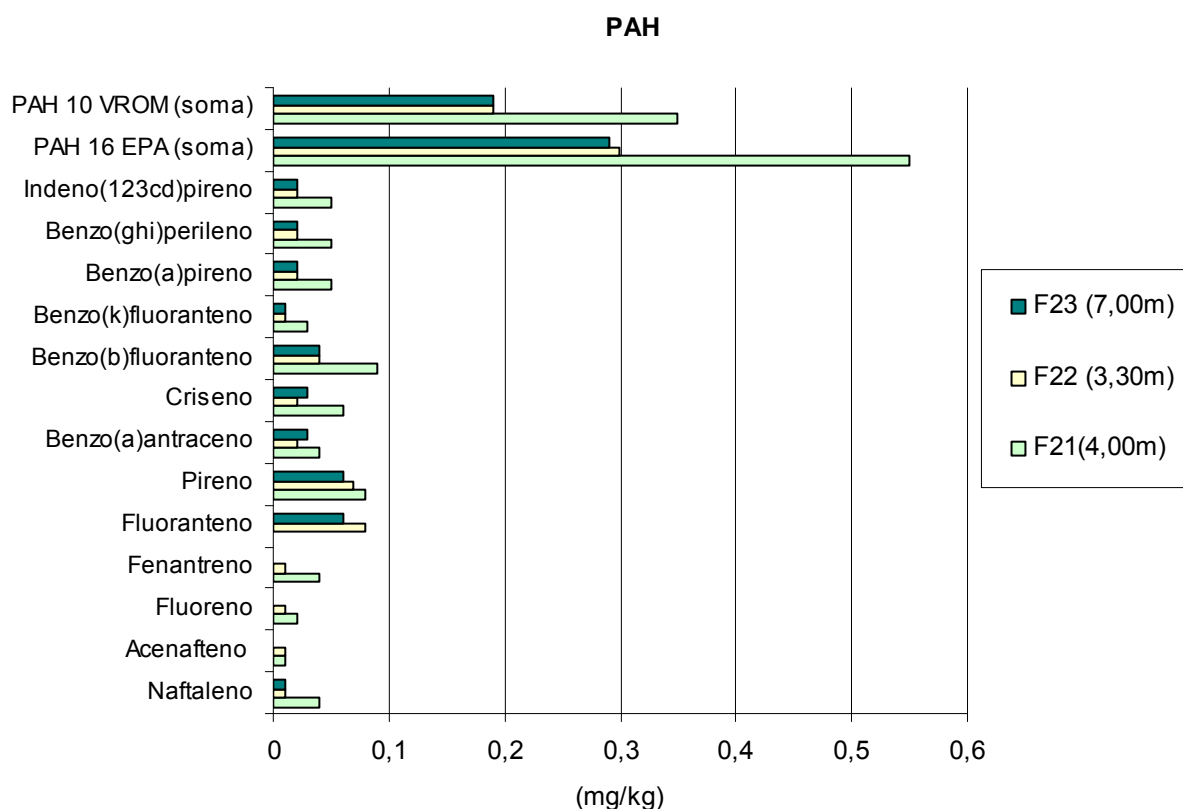
De um modo geral, todas as amostras indicaram a presença residual de metais pesados (Figura 4.9). Contudo, a amostra relativa ao ponto de sondagem F2, à profundidade de 2,5 m, apresentou para todos os metais pesados analisados os resultados mais elevados, em particular para o zinco onde apresentou uma concentração de 650 mg/kg, um valor acima do valor de referência utilizado (600 mg/kg).

A presença de metais poderá também indicar a presença de lubrificantes e fuel-óleo como contaminantes uma vez que, tal como descrito no capítulo 3.3.1, estes também podem apresentar metais pesados na sua composição.

## TerrAtest

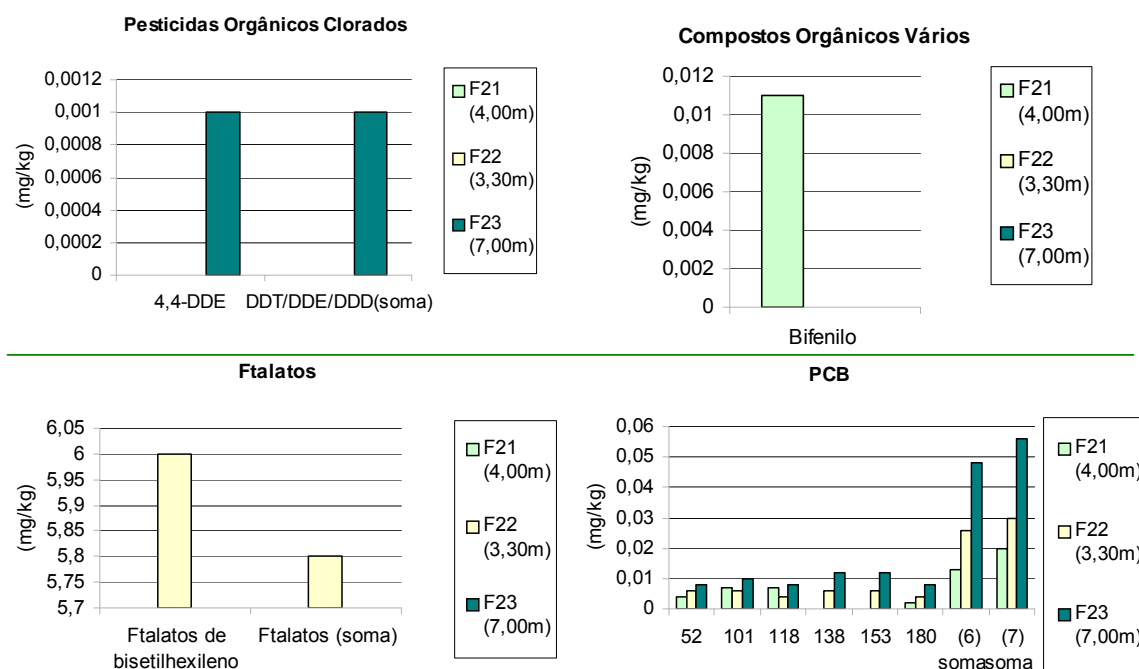
Tal como anteriormente referido, o objectivo da análise *TerrAtest* consistiu em despistar entre a contaminação identificada dentro do limite da propriedade do armazém explorado pela TOTAL e o seu exterior. Assim foram seleccionadas 3 pontos de sondagem, o F22 dentro do limite da

propriedade, e o F21 e F23, ambos no seu exterior (ver Figura 4.5). Nas Figuras 4.10 a 4.12 é feita uma análise comparativa dos resultados obtidos pelo *TerrAtest* para as 3 amostras, respectivamente para o grupo dos PAH (Figura 4.10), para os grupos dos pesticidas orgânicos clorados, compostos orgânicos vários, ftalatos e PCB (Figura 4.11) e para os metais pesados (Figura 4.12).



**Figura 4.10-** Resultados analíticos das concentrações de PAHs obtidas nas amostras sujeitas ao *TerrAtest*

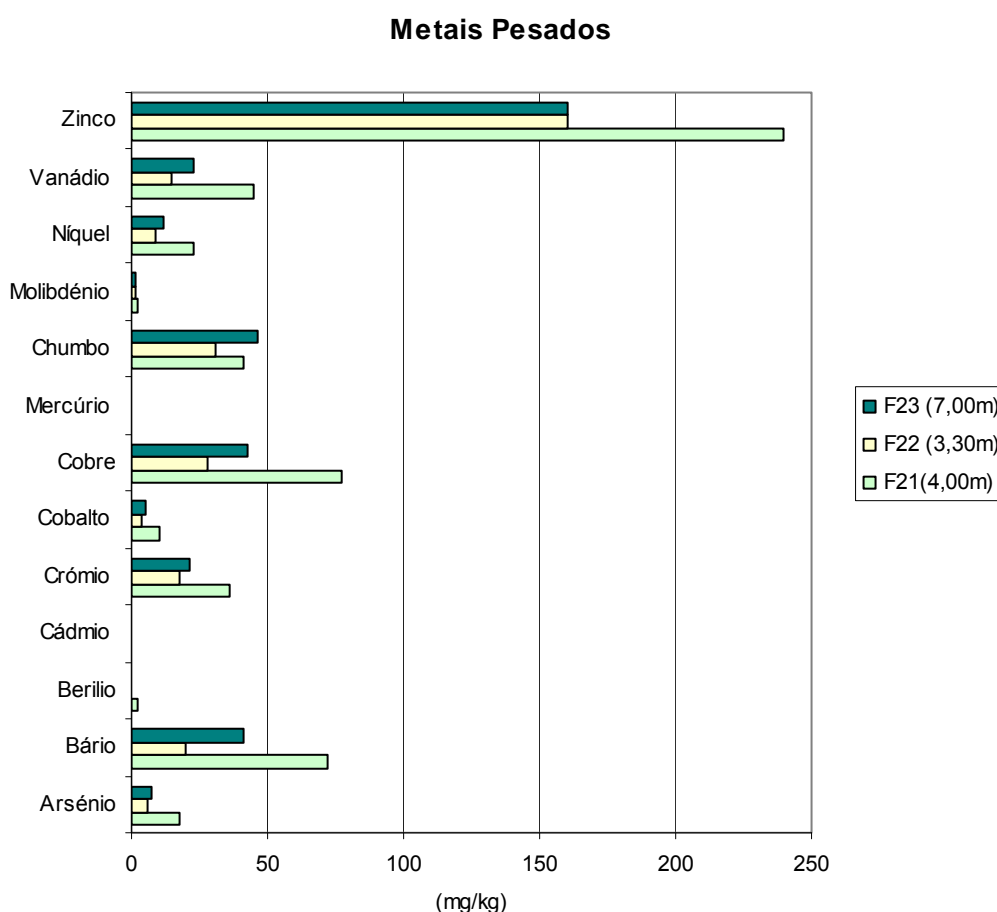
O comportamento das 3 amostras é uniforme para os vários PAHs analisados (Figura 4.10). A amostra F21 (4,00 m) apresentou, para a maioria dos PAHs as maiores concentrações, tendo as amostras F22 (3,30m) e F23 (7,00m) apresentado um comportamento idêntico.



**Figura 4.11** - Resultados analíticos das concentrações de pesticidas orgânicos clorados, compostos orgânicos vários, ftalatos e PCB obtidas nas amostras sujeitas ao *TerrAtest*

Relativamente aos resultados apresentados na Figura 4.11, referentes a vários grupos de compostos, salienta-se que os pesticidas orgânicos clorados, compostos orgânicos vários e ftalatos só foram detectados, respectivamente numa das amostras: F23 (7,00m), F21 (4,00m) e F22 (3,30m).

Relativamente ao grupo dos PCBs, o comportamento das 3 amostras foi idêntico (Figura 4.11), tendo a amostra F23 (7,00m) sempre apresentado as maiores concentrações. A amostra F22 (3,30m), à excepção do PCB 101 e do PCB 118, apresentou as concentrações mais próximas de F23 (7,00m).



**Figura 4.12** - Resultados analíticos das concentrações de Metais Pesados obtidas nas amostras sujeitas ao *TerrAtest*

Na Figura 4.12 verifica-se que o comportamento das 3 amostras é semelhante para os vários metais pesados analisados. A amostra F21 (4,00 m) é a que apresenta, para a maioria dos metais analisados, as maiores concentrações, com excepção do chumbo, onde a amostra F23 (7,00m) apresenta a maior concentração. Exceptuando este metal, as amostras F22 (3,30m) e F23 (7,00m) apresentaram um comportamento idêntico para os vários metais, tendo a amostra F23 (7,00m) apresentado concentrações de metais superiores às de F22 (3,30m), na generalidade. Salienta-se que de entre todos os metais pesados analisados, o berílio é o único que apresenta uma concentração superior (2 mg/kg) ao valor de referência utilizado (1,2 mg/kg), na amostra F21 (4,00 m).

Uma análise global aos resultados obtidos para todos os compostos analisados pelo programa analítico *TerrAtest*, permite verificar não ter havido diferenças significativas entre as amostras recolhidas quer fora, quer dentro das instalações.

➤ **Resultados analíticos obtidos nas amostras de águas subterrâneas**

Nos Quadros 4.5 e 4.6 apresentam-se os resultados analíticos obtidos nas amostras de águas subterrâneas respeitantes a TPH C<sub>>10</sub>-C<sub>40</sub> e PAHs, respectivamente.

**Quadro 4.5** - Resultados analíticos das concentrações de TPH C<sub>>10</sub>-C<sub>40</sub> nas amostras de águas subterrâneas

	<b>F25</b>	<b>Poço Vizinho</b>	<b>Valor de referência</b>
<b>Profundidade (m)</b>	<b>17,68</b>	<b>15,41</b>	<b>água potável<sup>9</sup></b>
			<b>(µg/l)-</b>
TPH C <sub>&gt;10</sub> -C <sub>16</sub> (µg/l)	<50	<50	Não disponível
TPH C <sub>&gt;16</sub> -C <sub>22</sub> (µg/l)	<50	<50	Não disponível
TPH C <sub>&gt;22</sub> -C <sub>30</sub> (µg/l)	<50	<50	Não disponível
TPH C <sub>&gt;30</sub> -C <sub>40</sub> (µg/l)	<50	<50	Não disponível

Os resultados do Quadro 4.5 mostram que nenhuma das amostras ultrapassou os limites de detecção do laboratório (50 µg/l). Salienta-se que, o valor de referência estabelecido para este parâmetro pelo referencial adoptado para água potável é de 1000 µg/l para o somatório das fracções TPH C<sub>>6</sub>-C<sub>10</sub>, TPH C<sub>>10</sub>-C<sub>16</sub>, e o somatório das fracções TPH C<sub>>16</sub>-C<sub>34</sub> e TPH C<sub>>34</sub>, tal como referido no Quadro 4.3.

<sup>9</sup> - segundo a Tabela 2 do "Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act" (MEE, 2004)

**Quadro 4.6** - Resultados analíticos das concentrações de PAH na amostra de águas subterrâneas analisada

PAH	F25 (17,68 m) (µg/l)	Valor de referência água potável <sup>10</sup> (µg/l)
Naftaleno	0,23	21
Acenaftileno	<0,050	310
Acenafteno	<0,050	20
Fluoreno	0,045	280
Fenantreno	0,21	-
Antraceno	0,0099	12
Fluoranteno	0,046	130
Pireno	0,020	40
Benzo(a)antraceno	<0,010	0,2
Criseno	<0,010	0,5
Benzo(b)fluoranteno	0,011	0,2
Benzo(k)fluoranteno	<0,0010	0,2
Benzo(a)pireno	<0,010	0,01
Dibenzo(ah)antraceno	<0,010	0,2
Benzo(ghi)perileno	0,013	0,2
Indeno(123cd)pireno	<0,010	0,2
PAH 16 EPA (soma)	0,58	-
PAH 10 VROM (soma)	0,51	-

No ponto de sondagem F25, a 17,68 m de profundidade, os resultados obtidos no Quadro 4.6, mostram a existência de vestígios de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dissolvidos na água em quantidades muito baixas, não tendo sido atingidos os valores de referência utilizados para água potável.

#### ➤ **Súmula da análise de resultados**

Os resultados demonstram uma contaminação do subsolo dentro e fora do terreno das instalações do armazém explorado pela TOTAL. A contaminação dentro do terreno localiza-se ao longo de um eixo Norte-Sul, na área circundante a parte da tubagem de recolha de águas pluviais e do separador de hidrocarbonetos.

Segundo os resultados analíticos obtidos para as várias amostras a pluma de contaminação poderá variar entre 1,0 a 8,1 m de profundidade. Salienta-se que os compostos de TPH C<sub>>10</sub>-C<sub>40</sub>, berílio e zinco ultrapassaram os valores de referência utilizados.

<sup>10</sup> - segundo a Tabela 2 do "Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act" (MEE, 2004)



Uma vez que a água subterrânea se encontra a uma profundidade superior a 17 metros, excedendo largamente a profundidade da contaminação encontrada ao nível do subsolo, a propagação dos hidrocarbonetos no meio poroso terá sido, preferencialmente, por gravidade, preferencialmente, através do aproveitamento de zonas que favoreciam a circulação. Por outro lado, a adsorção dos hidrocarbonetos à granulometria mais fina presente nos solos, nomeadamente as argilas, deverá ter contribuído para a diminuição da propagação da contaminação no subsolo.

As amostras sujeitas ao programa analítico *TerrAtest* revelaram não haver diferenças significativas na contaminação dentro e fora das instalações do armazém explorado pela TOTAL, pelo que não parece razoável atribuir-lhes origens diferentes. Não foi também encontrada nenhuma associação com compostos que pudessem levantar a suspeita de uma origem diferente para a contaminação.

Nas amostras de solos detectaram-se vestígios de outros compostos, como PCB's, pesticidas, e ftalatos. Dado que estes compostos se encontraram tanto dentro como fora do terreno, e não foram utilizados pela TOTAL, depreende-se que possam estar associados ao aterro. De qualquer forma, estas concentrações não constituem, *a priori*, um risco ambiental, uma vez que se encontram abaixo dos valores de referência utilizados.

Se comparados os resultados das amostras de solos com os valores de referência para uso industrial com água potável de acordo com a Tabela 2 do "*Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act*" (MEE, 2004), para todos os parâmetros considerados, apenas para o etilbenzeno os resultados obtidos nos pontos de sondagem F2(3,5 mg/kg) e F8 (1,4 mg/kg) excedem o valor de referência (0,28 mg/kg), não afectando significativamente as conclusões da fase de avaliação detalhada.

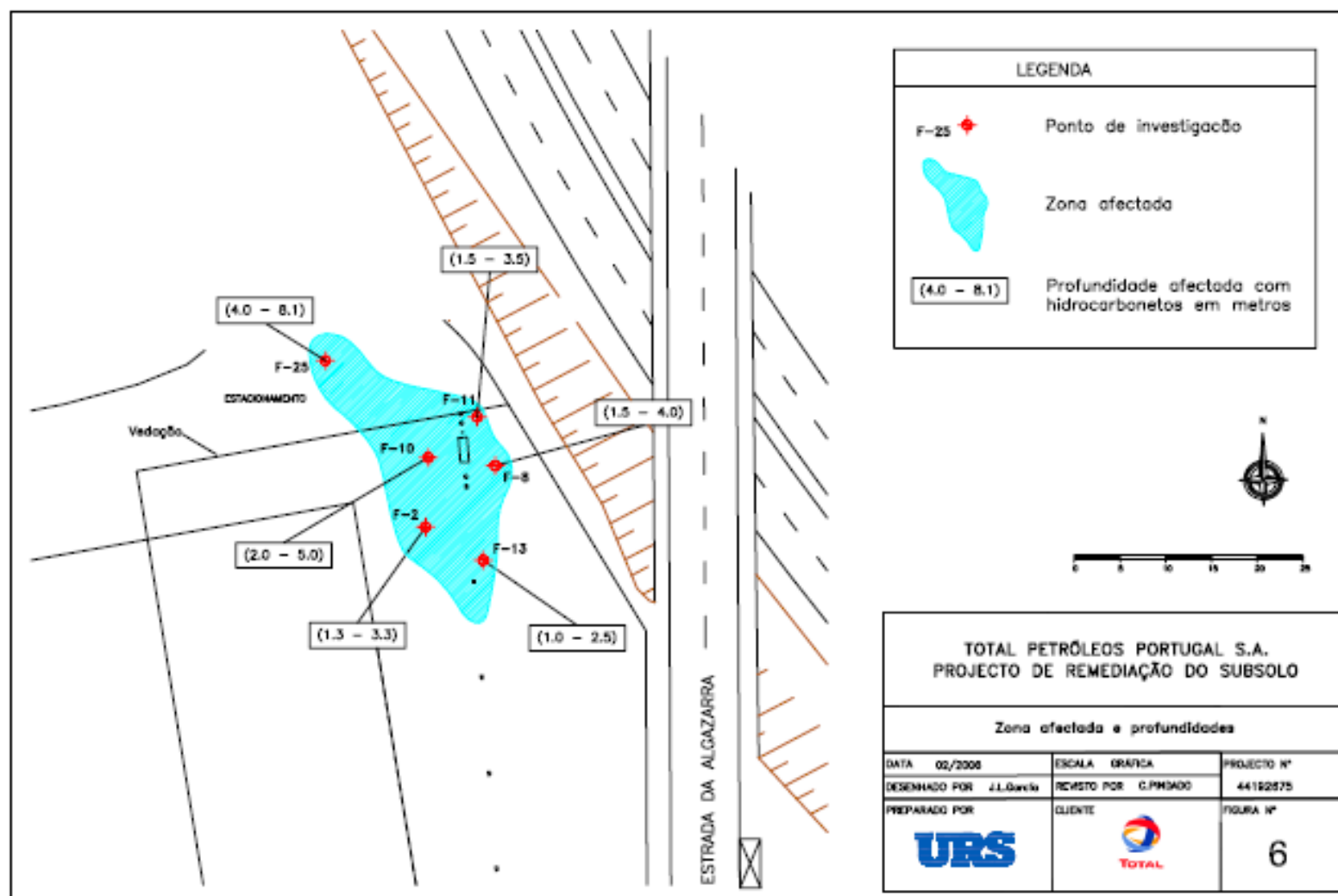
Relativamente às águas subterrâneas, de acordo com os resultados obtidos, estas não se encontravam contaminadas por TPHs, os resultados obtidos (F25 e poço vizinho) encontravam-se abaixo do limite de detecção do laboratório.

Uma vez que o nível freático se encontra a uma distância vertical de nove metros relativamente à zona contaminada, a mobilidade é lenta e portanto o risco da contaminação se expandir até ao aquífero é potencialmente baixo.

No ponto F-25, os resultados analíticos mostraram a existência de vestígios de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dissolvidos na água, em quantidades muito baixas. Assim, não se pode

excluir a hipótese de que estes compostos (PAHs) resultem da franja contaminada situada acima do nível freático. Contudo, as concentrações destes compostos são inferiores ao limite estipulado pelo referencial de Ontario para uso industrial.

A Figura 4.13 apresenta a área estimada afectada pela contaminação de hidrocarbonetos.



**Figura 4.13** - Extensão da área afectada pela contaminação de solos (URS, 2006)

Apesar de não ter sido disponibilizada, pela URS, informação à TOTAL sobre a metodologia adoptada para o cálculo do volume de solo contaminado, foi referido que este foi calculado considerando as áreas de influência em redor de cada um dos pontos de sondagem, à profundidade onde se registaram as maiores concentrações de TPH C<sub>>10</sub>-C<sub>40</sub>. Cada uma dessas áreas foram multiplicadas pela respectiva espessura de solo contaminado. A soma de todos os volumes parciais resultou num volume total de 920 m<sup>3</sup>, dos quais 577 m<sup>3</sup> dentro e 343 m<sup>3</sup> fora do terreno, tal como identificado na Figura 4.13.

Nesta fase de avaliação detalhada do local, foram realizadas verificações ao actual estado de funcionamento do sistema de drenagem de águas pluviais. Desta análise não resultaram quaisquer indicações de fuga ou fissuras. Salienta-se que esta verificação não se mostrou conclusiva quanto à identificação desta infra-estrutura como fonte de contaminação.

O estado de funcionamento do separador de hidrocarbonetos foi sujeito a verificação pela empresa representante da marca do equipamento. Foi emitido um relatório que confirmou a ausência de fissuras. Esta análise permitiu concluir que o separador de hidrocarbonetos não constituía uma fonte de contaminação.

#### **4.3.3 Análise quantitativa de risco**

Uma vez caracterizada a contaminação, foi realizada uma Fase sequente do trabalho que consistiu numa Análise Quantitativa de Riscos (AQR) com o intuito de:

- avaliar os riscos específicos do local para a saúde humana e ecossistemas, considerando o actual uso do terreno;
- permitir uma ferramenta de decisão quanto à técnica de remediação a adoptar.

A AQR foi realizada segundo a metodologia *Risk Based Corrective Action* (RBCA), desenvolvida pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM). Esta metodologia está conforme com o referencial de Ontario adoptado neste caso de estudo (MEE,1997), e baseia-se no estabelecimento de uma relação entre uma fonte de contaminação e um receptor, através de uma via de exposição (Fonte→Trajecto→Alvo).

A AQR foi aplicada para os compostos cujos resultados analíticos que ultrapassavam os valores de referência utilizados, isto é , os constantes na Tabela 3 do referencial de Ontario (MEE, 2004). No Quadro 4.7 são apresentados as concentrações máximas detectadas no solo para esses compostos, e respectivo valor de referência considerado.

**Quadro 4.7** – Identificação dos compostos que ultrapassaram os valores de referência

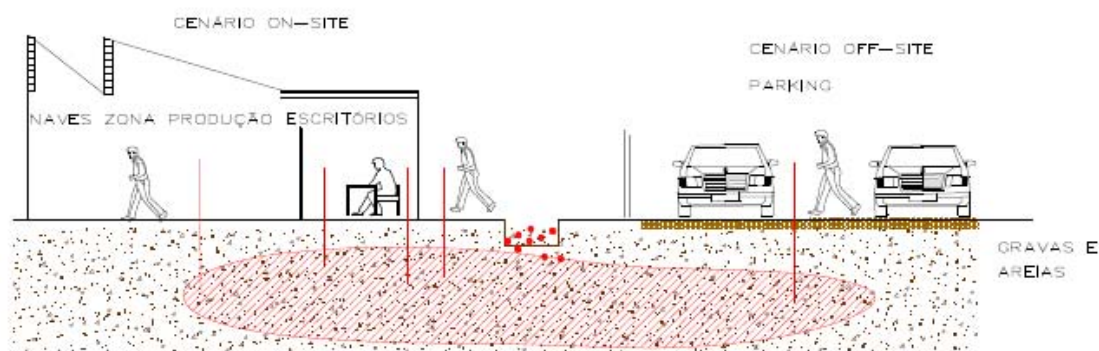
Amostra	Composto	Máxima concentração detectada (mg/kg)	Valor de referência <sup>11</sup> (mg/kg)
F21 (4,4m)	Berílio	2	1,2
F2 (2,5m)	Zinco	650	600
F13 (2,0m)	TPH C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>	21000*	150
	TPH C <sub>16</sub> -C <sub>22</sub>		1700
	TPH C <sub>22</sub> -C <sub>30</sub>		1700
	TPH C <sub>30</sub> -C <sub>40</sub>		3300

\* - o valor corresponde à soma das fracções C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>, este valor é assumido como o valor disponível para cada uma das cadeias

No caso dos TPH C<sub>>10</sub>-C<sub>40</sub>, foi feita uma duplicação das cadeias em alifáticos e aromáticos, para uma análise correcta de acordo com as diferenças físico-químicas e toxicológicas para cada uma delas. Como as análises laboratoriais não estão detalhadas por cadeias, considerou-se, um cenário bastante conservador. Assim, para cada fracção de TPH foi considerada uma concentração equivalente à total (21000 mg/kg).

Não foi necessário proceder à AQR para os compostos analisados nas águas subterrâneas, uma vez que nenhuma amostra analisada ultrapassou os valores de referência constantes na Tabela 2 (MEE, 2004), não constituindo, pois, um risco para os receptores considerados à frente enunciados. Por outro lado, no momento em questão, não se disponha de mais informações sobre outras captações na zona envolvente.

Antes de iniciar o cálculo do risco específico do local foi elaborado o modelo conceptual, que se encontra ilustrado na Figura 4.14.



**Figura 4.14** – Representação do modelo conceptual do local (adaptado de URS, 2006).

<sup>11</sup> - segundo a Tabela 3 do "Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act" (MEE, 2004)

De acordo com o modelo conceptual, foi considerado o seguinte cenário:

- os trabalhadores da instalação são os potenciais receptores;
- a via de exposição dos contaminantes aos trabalhadores é por inalação de vapores provenientes do subsolo em espaço interior e exterior;
- o período de exposição dos receptores ao contaminante corresponde ao horário de trabalho dos trabalhadores (8 horas).

Não se consideraram cenários como a instalação de poços de captação de água numa zona industrial, uma vez que a zona se encontra abrangida pela rede de abastecimento de água pública.

Para o cenário construído foram assumidos pressupostos conservadores para o cálculo do risco, tais como:

- a consideração de uma exposição de trabalhadores no interior de espaços reduzidos, tais como escritórios e gabinetes ou pequenos armazéns;
- a consideração de concentrações máximas detectadas de TPH  $C_{>10}-C_{40}$ , zinco e berílio, para todo o volume de solos afectado.

Com base no cenário estabelecido, procedeu-se ao cálculo do Índice de Risco para os compostos considerados, segundo o critério de toxicidade cancerígena.

Para obter o Índice de risco foi necessário calcular a concentração de exposição a vapores provenientes do subsolo, para tal foi utilizado o modelo *Johnson & Ettinger*. Uma vez que neste trabalho não se pretende analisar em detalhe os modelos associados à AQR, sugere-se, como referência, a consulta do guia “*User’s Guide for Evaluating Subsurface Vapor Intrusion Into Buildings*” (EQM, 2004).

Uma vez calculadas as concentrações de exposição, a fase seguinte consistiu em estimar a dose, que foram calculados através de modelos definidos no “*Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health*” (EPA, 1989).

No Anexo 2 encontram-se identificados os dados de entrada necessários para o cálculo do Índice de Risco.

No Quadro 4.8 apresentam-se os Índices de Risco obtidos para os compostos analisados, conforme o cenário acima identificado. Estes valores foram calculados segundo as fórmulas mencionadas no capítulo 3.4 Toxicologia.

**Quadro 4.8 – Resultados do Índice de Risco por composto para o cenário considerado**

Composto	Trabalhador, exposição em interiores (inalação de vapores)	
	IR <sub>C</sub>	IR <sub>NC</sub>
Valor de referência	1x10 <sup>-5</sup>	1
Berílio	Não volátil	Não volátil
Zinco	Não volátil	Não volátil
TPH alifático C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>	Não cancerígeno	4,7x10 <sup>-2</sup>
TPH aromático C <sub>10</sub> -C <sub>16</sub>	Não cancerígeno	2,0x10 <sup>-1</sup>
TPH alifático C <sub>16</sub> -C <sub>22</sub>	Não cancerígeno	4,5x10 <sup>-4</sup>
TPH aromático C <sub>16</sub> -C <sub>22</sub>	Não cancerígeno	2,1x10 <sup>-3</sup>
TPH alifático C <sub>22</sub> -C <sub>30</sub>	Não cancerígeno	Não volátil
TPH aromático C <sub>22</sub> -C <sub>30</sub>	Não cancerígeno	Não volátil
TPH alifático C <sub>30</sub> -C <sub>40</sub>	Não cancerígeno	Não volátil
TPH aromático C <sub>30</sub> -C <sub>40</sub>	Não cancerígeno	Não volátil
Total TPH	Não cancerígeno	3,1x10 <sup>-1</sup>

(Fonte: URS, 2006)

Tal como se pode observar no Quadro 4.8, não foi considerado existir risco cancerígeno, uma vez que os compostos com potencial risco cancerígeno (berílio e zinco) não se encontram disponíveis para a via de exposição considerada, isto é a de inalação. Quanto ao Índice de Risco não cancerígeno, pode-se considerar que o risco é aceitável uma vez que não excedeu o valor de referência considerado.

Os resultados da AQR indicam, segundo os pressupostos e cenário de exposição considerados, não haver risco inaceitável para os receptores.

As conclusões da AQR são válidas para as seguintes premissas:

- ✓ o cenário contemplado é exclusivamente industrial, não sendo os resultados aplicáveis para o uso residencial do terreno;
- ✓ assumiu que a contaminação não se encontrava à superfície e, portanto, não existia contacto directo nem transporte de partículas. Por outras palavras, assumiu-se que o subsolo contaminado se encontra a uma profundidade mínima de 20 a 30 cm, ou que o solo se encontra adequadamente pavimentado;
- ✓ não foi detectada contaminação da água subterrânea, para a situação considerada.

Caso os pressupostos acima referidos se alterem, tais como o uso da água ou uso do solo, deverão ser efectuados estudo complementares.

Em resumo as principais conclusões dos resultados da fase de avaliação detalhada foram as seguintes:

➤ **Solos**

As amostras de solos analisadas indicavam uma contaminação associada a cadeias longas de hidrocarbonetos (predominantemente de óleos pesados) e de metais pesados (zinco e berílio). Esta contaminação localizava-se em redor de parte do sistema de drenagem de águas pluviais e do separador de hidrocarbonetos.

➤ **Águas subterrâneas**

As concentrações de hidrocarbonetos no ponto de controlo das águas subterrâneas, situado por baixo da zona mais afectada, a 17 m de profundidade, apresentavam vestígios de hidrocarbonetos (PAHs). Ainda assim, todas as concentrações detectadas estavam muito abaixo das concentrações das Guidelines de Ontario consideradas.

No que respeita a Análise Quantitativa de Riscos os resultados não indicaram a existência de um risco inaceitável para o cenário considerado de uso industrial ou comercial do local.

#### **4.3.4 Plano de trabalhos de remediação**

➤ **Avaliação e selecção das técnicas de remediação**

Apesar do risco não ser considerado inaceitável, as limitações inerentes à própria análise quantitativa de riscos levaram a TOTAL a considerar a hipótese de eliminar as principais fontes de contaminação, de modo a minimizar quaisquer riscos de migração dos contaminantes no futuro.

Perante este objectivo os especialistas consultados pela TOTAL apresentaram uma análise de várias técnicas de remediação, com as respectivas vantagens e desvantagens face ao caso de estudo, bem como a sua aplicabilidade. Esta análise encontra-se resumida do Quadro 4.9.



**Quadro 4.9 – Técnicas de remediação consideradas**

<b>Técnica</b>	<b>Local de tratamento</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>	<b>Aplicabilidade</b>
<i>Landfarming</i>	<i>Ex situ</i>	Remoção do solo contaminado no local	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Os hidrocarbonetos de cadeias longas apresentam grande dificuldade de biodegradação, e por isso prazos longos de remediação;</li> <li>- Perturbação das actividades na instalação com a escavação no local;</li> <li>- Falta de espaço no próprio local, sem alternativa de outro local;</li> <li>- Possíveis incómodos, por odores, para os vizinhos.</li> </ul>	Desfavorável logística e tecnicamente; dispendioso
Lavagem do solo	<i>Ex situ</i>	Eliminação do solo afectado no local	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A baixa permeabilidade de estratos afectados requer um longo período de tempo de lavagem;</li> <li>- São geradas grandes quantidades de resíduos perigosos que devem ser geridos adequadamente;</li> <li>- Os hidrocarbonetos de cadeias longas apresentam maiores dificuldades de lavagem;</li> <li>- Os trabalhos com maquinaria pesada produzirão uma relevante interferência temporária com a actividade do local.</li> </ul>	Difícil logística e tecnicamente; muito dispendioso
Solidificação (por <i>Jet Grouting</i> )	<i>In situ</i>	Imobilização da contaminação	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A baixa permeabilidade de estratos afectados requer uma rede muito densa de pontos de injeção;</li> <li>- Os trabalhos com maquinaria pesada produzirão uma relevante interferência temporária com a actividade do local.</li> </ul>	Desfavorável logisticamente e muito dispendioso
Bioventilação	<i>In situ</i>	- Remediação de zonas mais afectadas	<ul style="list-style-type: none"> <li>- A baixa permeabilidade de estratos afectados requer um longo período de tempo de actuação.</li> <li>- A heterogeneidade do subsolo do local dificulta a ventilação homogénea da contaminação.</li> <li>- Os hidrocarbonetos de cadeias longas não são voláteis e apresentam elevadas dificuldades de bioventilação.</li> <li>- Caso não se tratem os vapores de hidrocarbonetos extraídos, o que é muito oneroso, haverá possíveis incómodos por odores, para os vizinhos.</li> </ul>	Desfavorável tecnicamente, favorável logisticamente e relativamente dispendioso

(Fonte: adaptado de URS, 2006)

Salienta-se que algumas das técnicas apresentadas no Quadro 4.9 encontram-se desenvolvidas no capítulo 3.5.2.

Para além das técnicas de remediação apresentadas no Quadro 4.9, foi apresentada uma outra abordagem, a de escavação e remoção da zona mais afectada (*“hot spots”*) para deposição em aterro. Esta abordagem consiste na remoção de *hot spots*, neste caso, em redor de parte do sistema de drenagem de águas pluviais e do separador de hidrocarbonetos, com o encaminhamento desses solos para deposição em aterro, em conformidade com o Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio. O espaço vazio é preenchido por outro solo. Também é recomendada a substituição de parte do sistema de drenagem de águas pluviais, bem como a remoção do separador de hidrocarbonetos. Esta abordagem foi apresentada como de aplicabilidade favorável do ponto de vista logístico e económico, tendo sido a opção da TOTAL.

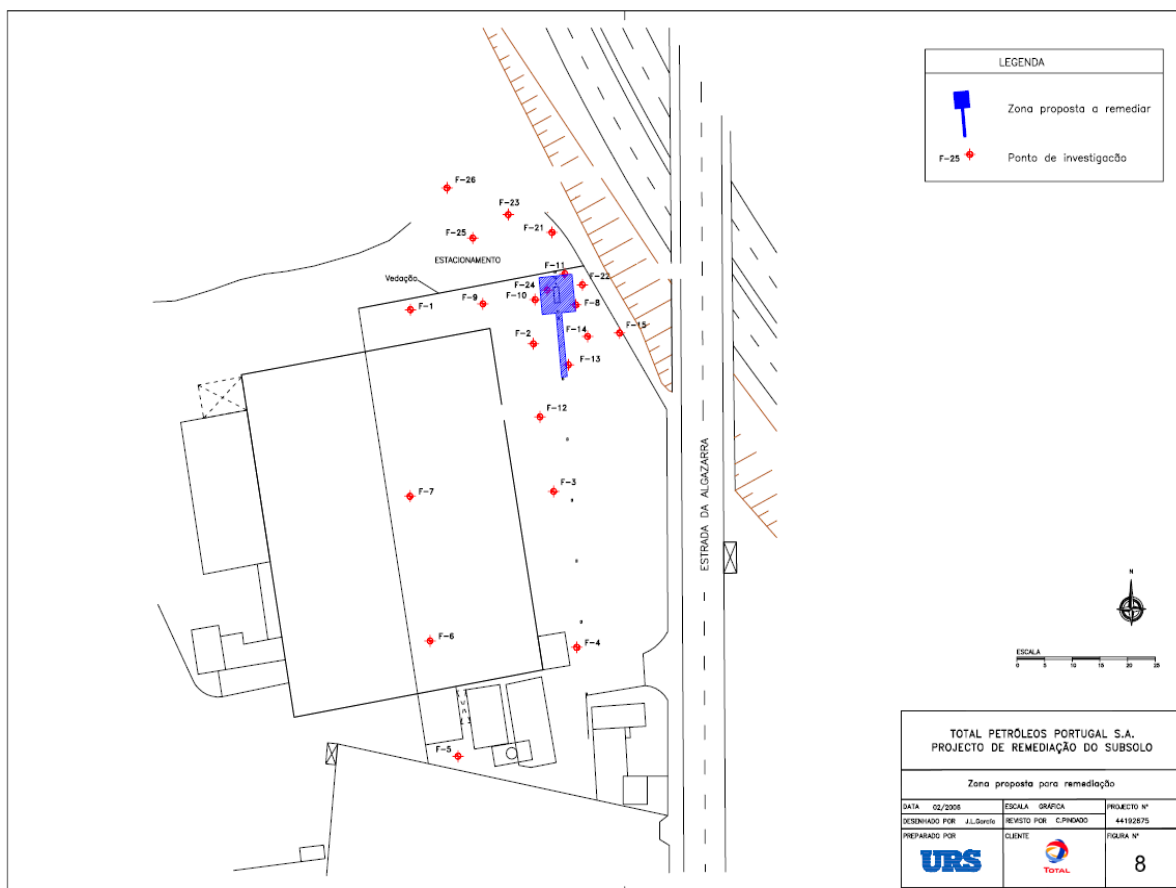
Os factores determinantes para a selecção da técnica ou abordagem de remediação pela TOTAL foram os seguintes:

- ✓ mínimo tempo possível de duração do tratamento;
- ✓ interferência mínima das instalações durante o tratamento;
- ✓ eficácia da solução adoptada;
- ✓ solução consensual entre partes interessadas, nomeadamente proprietário e o então Instituto dos Resíduos

Com base nestes factores, a TOTAL seleccionou, perante as soluções apresentadas, a abordagem de escavação e remoção da zona mais afectada para deposição em aterro. Esta solução foi considerada a de mais curta duração; com alguma interferência nas instalações, mas num curto espaço de tempo. Por outro lado, esta abordagem, em termos de eficácia, permite garantias absolutas, uma vez que é retirada a fonte de contaminação.

#### ➤ **Metodologia adoptada**

A solução proposta consiste na escavação do solo afectado e sua gestão como resíduo, incluindo nessa escavação a remoção do separador de hidrocarbonetos e parte do sistema de drenagem de águas pluviais e sua substituição. Na Figura 4.15 encontra-se indicada a área sujeita a remoção.



**Figura 4.15** - Extensão de toda a área afectada pela contaminação de solos (URS, 2006)

Para se dar início à escavação, o pavimento teve de ser retirado. Uma vez que a contaminação do solo só se verificou a partir de 1 a 2 m de profundidade, foi decidido escavar o solo superficialmente e depositá-lo, temporariamente, *on site* em função do seu nível de contaminação. Pretendeu-se, inicialmente que o solo removido que não apresentasse indícios organolépticos de contaminação, e cujas resultados analíticos viessem a comprovar a ausência de contaminação, fosse reutilizado no preenchimento do volume de escavação. Contudo, teve de ser utilizado outro solo, uma vez que este não apresentava as melhores características para garantir um pavimento estável.

A partir do momento que as propriedades do solo permitiram detectá-lo como solo “contaminado”, seguiu-se com a escavação selectiva de solo que, foi directamente carregado a granel para transporte e destino final por parte de Operador de Gestão de Resíduos devidamente licenciado e autorizado, pelo então, Instituto dos Resíduos. Este solo teve como destino a deposição em aterro, segundo a classificação de resíduo atribuída em conformidade com o Decreto-Lei 152/2002, de 23 de Maio.

Tal como anteriormente referido, estimou-se que a quantidade de solos escavados teria sido de 100 toneladas. Após a escavação, as cavidades foram preenchidas com solo limpo, que deveria ser compactado, para nova colocação de pavimento.

Os restantes resíduos resultantes deste processo também foram geridos pelo Operador de Gestão de Resíduos autorizados pelo ex-Instituto dos Resíduos.

#### ➤ **Comunicação às partes interessadas**

A TOTAL apresentou ao proprietário o diagnóstico realizado e a abordagem de “remediação” proposta, tendo a solução de “escavar e pôr em aterro” reunido consenso entre as partes.

Na ausência de legislação nacional, à data de realização dos trabalhos de avaliação do local e selecção da abordagem de remediação (finalizados em Março de 2006), a TOTAL consultou o então Instituto dos Resíduos (IR) no sentido de averiguar da necessidade de obtenção de autorização ou parecer para o “Plano de Remediação”.

O então IR solicitou à TOTAL que fosse apresentado o “Plano de Remediação” e alguns elementos da fase de avaliação do local, para parecer. Para esta apreciação o Instituto dos Resíduos consultou ainda o Instituto da Água.

A TOTAL obteve, para o Plano de Remediação proposto, um parecer favorável do então IR, em Julho 2006, com a condição da comunicação do planeamento dos trabalhos e envio de relatório final, com apresentação dos resultados obtidos, após terminado o Plano de Remediação.

#### ➤ **Planeamento dos trabalhos**

Após a recepção do parecer favorável por parte do então Instituto dos Resíduos foram planeados os trabalhos da seguinte forma:

1. levantamento do pavimento através de retroescavadora;
2. início da escavação com retroescavadora ao longo da tubagem do sistema de drenagem de águas pluviais, até alcançar o nível desta, procedendo-se a partir daí à separação do solo afectado;
3. desmantelamento do separador de hidrocarbonetos, uma vez alcançado, de modo a permitir a escavação do solo circundante;
4. colocação do solo contaminado em zona coberta e impermeabilizado, para evitar a lixiviação de hidrocarbonetos pela precipitação;
5. colocação do restante solo dentro das instalações em zona não coberta;
6. recolha de uma amostra compósita do solo contaminado para sua classificação em resíduo inerte, perigoso ou não perigosos, segundo o Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio, e deposição em aterro apropriado;
7. recolha de amostras de solos nas paredes da zona escavada para comparação com os valores de dados de entrada na AQR;

8. aplicação de oxidante (reagente de *Fenton*<sup>12</sup>) na zona escavada, para favorecer a degradação dos hidrocarbonetos remanescentes;
9. reposição da zona escavada com solo limpo e respectiva compactação, de modo a evitar condições de instabilidade à superfície do solo;
10. colocação de nova tubagem na zona afectada;
11. repavimentação da zona escavada com asfalto.

Os trabalhos foram iniciados em Outubro 2006 e finalizados em Janeiro 2007.

➤ **Avaliação das opções de destino intermédio e final do material contaminado**

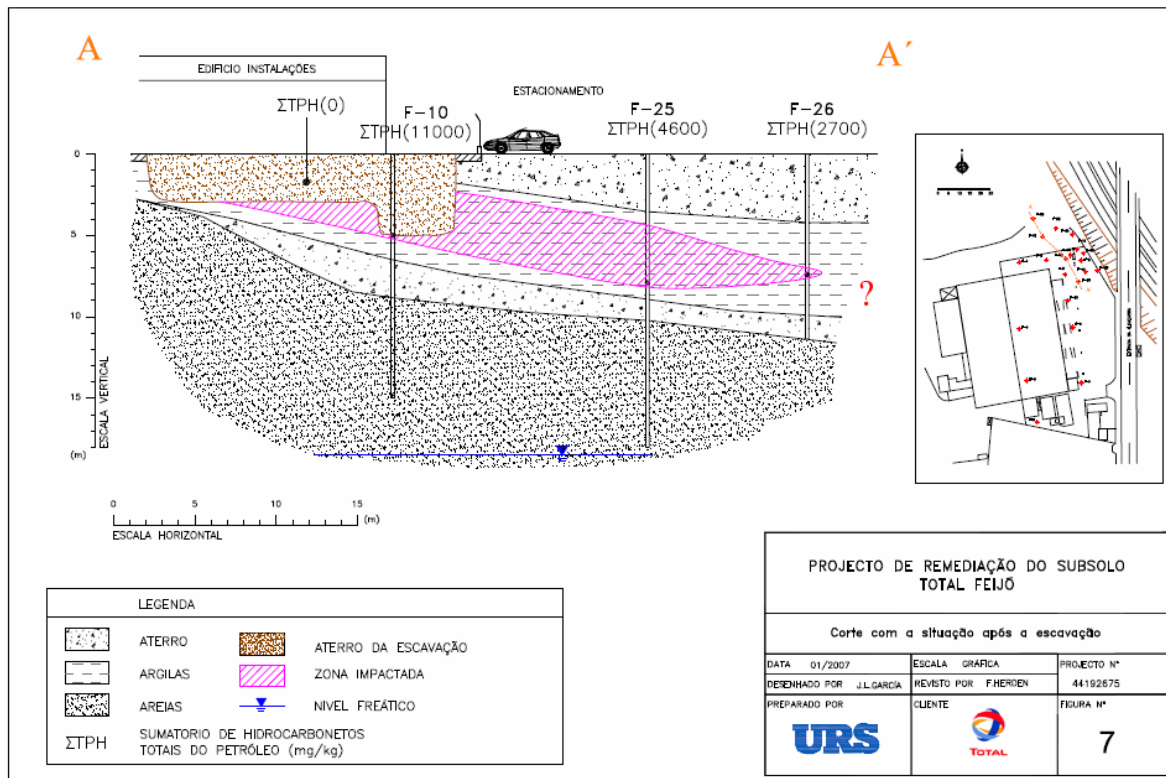
As dimensões aproximadas do volume de escavação e da zona contaminada encontram-se detalhadas no Quadro 4.10 e em perfil na Figura 4.16.

**Quadro 4.10 – Dimensões da escavação**

<b>Características da escavação</b>	<b>Zona do sistema de drenagem de águas pluviais</b>	<b>Zona do separador de Hidrocarbonetos</b>
Largura (Este-Oeste)	3 m	5 m
Comprimento (Norte-Sul)	11,5 m	4,5 m
Profundidade	3 m	5 m
Profundidade da zona contaminada	1 a 2 m	3 a 5 m

(Fonte: adaptado de URS, 2007a)

<sup>12</sup> agente oxidante que promove a reacção entre iões férricos e ferrosos, e peróxido de hidrogénio para gerar radicais hidroxilos, altamente oxidantes e não selectivos, capazes de promover a oxidação dos compostos orgânicos adsorvidos ao solo (Silva et al., 2006)



**Figura 4.16** – Perfil com identificação da zona a remover (Fonte: URS, 2007a)

Durante a escavação os técnicos, com base em observações organolépticas, verificaram que o solo imediatamente junto da tubagem de drenagem bem como o solo junto do separador de hidrocarbonetos se encontrava limpo, encontrando-se o solo contaminado na parte inferior destas estruturas, a uma distância de cerca de 30 cm, no caso da tubagem, e de quase 1 m, no caso do separador de hidrocarbonetos, concluindo-se que estas infra-estruturas na sua forma actual, não terão estado na origem desta contaminação (Figura 4.18).

No solo afectado, removido durante a escavação, foram encontrados vestígios de material potencialmente contaminante, tais como uma lata de um produto semelhante a massa consistente.

Os solos escavados foram colocados, de modo selectivo, em duas zonas distintas, conforme previsto, numa zona coberta para os solos retirados na área mais afectada (Figuras 4.17 e 4.18), e noutra não coberta, para a colocação de solos da área envolvente.

Os resíduos relativos à retirada de pavimento também foram depositados, temporariamente, em zona coberta.



**Figura 4.17** – Solos escavados na zona mais afectada pela contaminação (Fonte: URS, 2007a)



**Figura 4.18** – Zona de solos removidos do sistema de drenagem de águas pluviais (Fonte: URS, 2007a)

Tal como previsto, ao material removido da zona mais afectada foi recolhida uma amostra compósita e analisados os parâmetros estipulados no Decreto-Lei n.º 152/2002, de 23 de Maio. Desta determinação analítica obteve-se a informação que o material se classificava como resíduo não perigoso e, como tal, foi encaminhado para aterro de resíduos não perigosos.

No Quadro 4.11 apresentam-se, resumidos, os resíduos gerados durante esta fase de remediação, com base nas respectivas guias de acompanhamento de resíduos.

**Quadro 4.11** – Tipologia dos resíduos associados ao plano de remediação

Designação do resíduo	Código LER	Quantidade (t)	Destino <sup>13</sup>
Solos e rochas não abrangidos em 17 05 03	17 05 04	96,700	Deposição sobre o solo ou seu interior (D1) e deposição subterrânea especialmente concebida (D5).
Solos inertes	17 05 04	1,100	Deposição subterrânea especialmente concebida (D5).
Asfalto	17 03 03*	5,170	Armazenagem de resíduos enquanto se aguarda outra operação (D15).

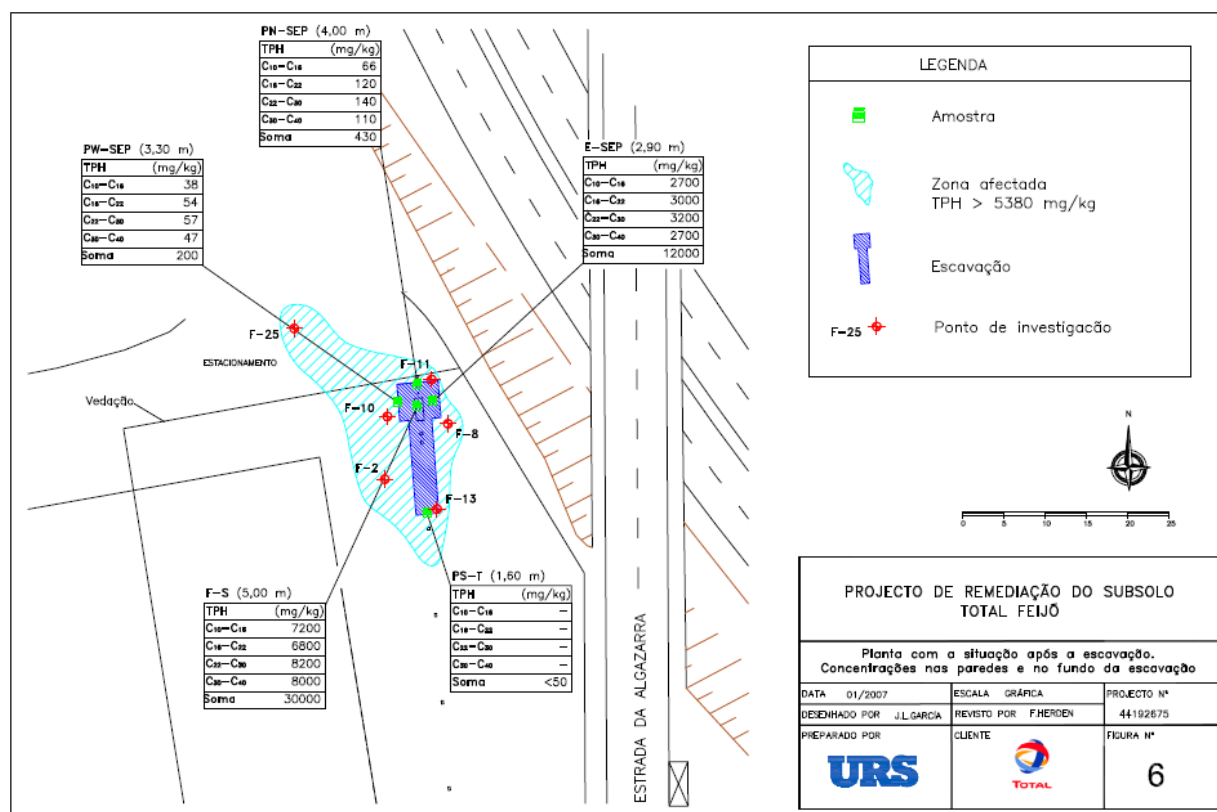
O resíduo designado no Quadro 4.11 por “Solos e rochas não abrangidos em 17 05 04” corresponde, na realidade, aos solos removidos da zona mais afectada, tendo sido retirada uma quantidade de solos muito próxima da inicialmente estimada (100 t).

O único resíduo perigoso foi o relativo à retirada de asfalto para se iniciar a escavação.

<sup>13</sup> de acordo a classificação do Anexo II da Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março

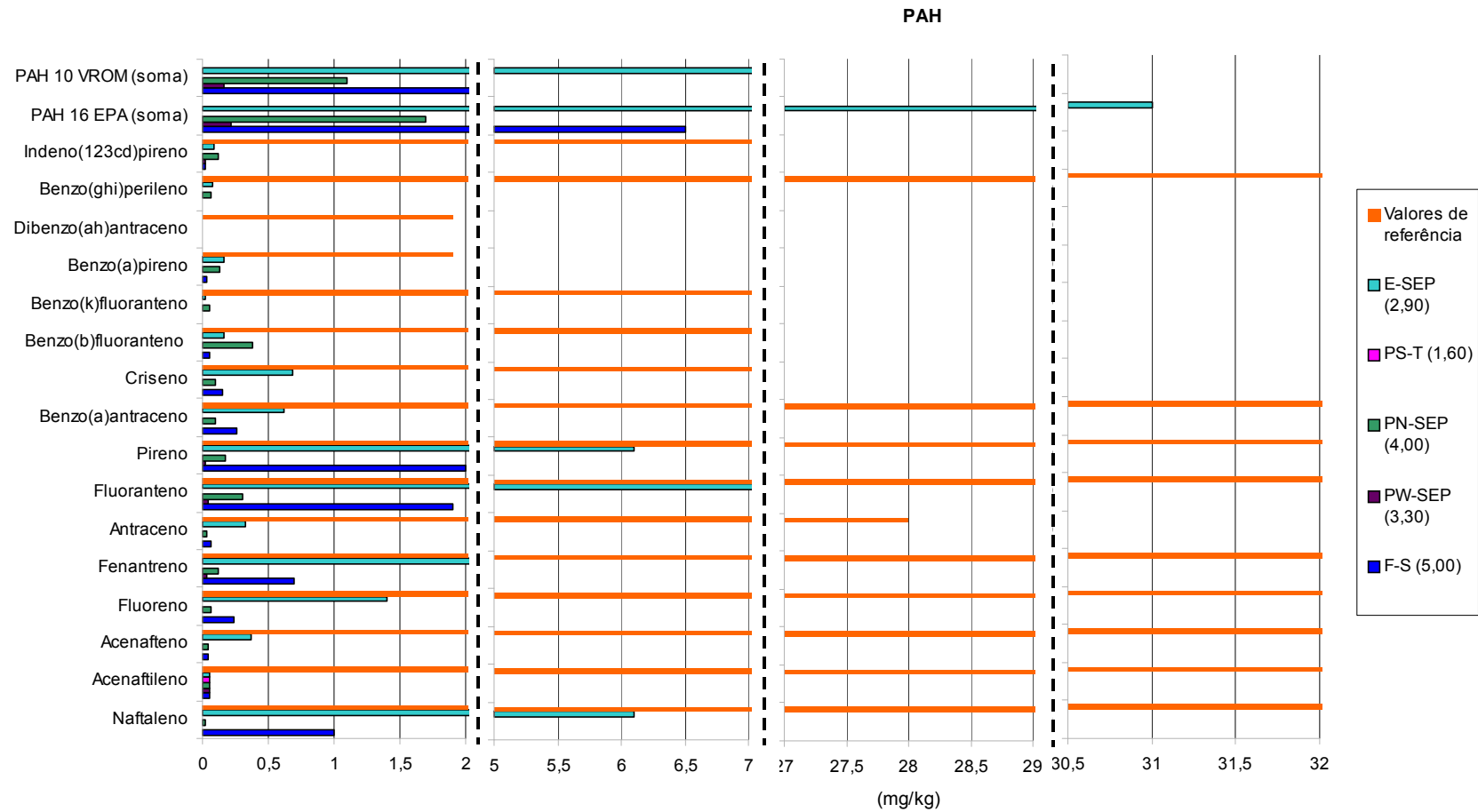
## ➤ Verificação e monitorização dos trabalhos

De modo a garantir a eficácia desta abordagem foram retiradas amostras de solos nas paredes de escavação, de acordo com a Figura 4.19, para serem analisadas para os compostos de PAHs e para as fracções de TPHs e comparadas, face aos valores de referência utilizados (Quadro 4.3). Os resultados obtidos de PAHs e TPHs apresentam-se nas Figuras 4.20 e 4.21, respectivamente.



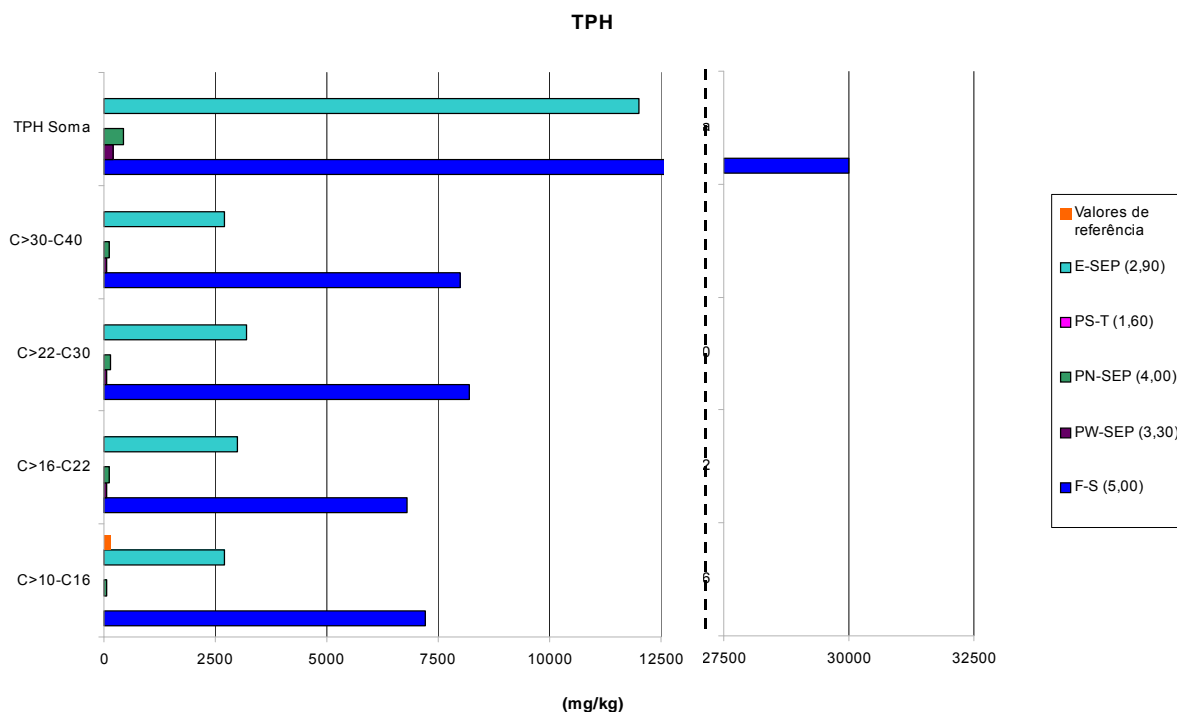
**Figura 4.19** – Localização dos pontos de amostragem nas paredes de escavação (Fonte, URS, 2007a)





**Figura 4.20** - Resultados analíticos das concentrações de PAH das amostras analisadas das paredes de escavação.

Analisando a Figura 4.20 verifica-se que todos apresentaram concentrações muito abaixo dos valores de referência. Contudo, no ponto de sondagem E-SEP, a 2,9 m de profundidade, foram registados valores com maior expressão.



**Figura 4.21** - Resultados analíticos das concentrações de TPH das amostras analisadas das paredes de escavação.

Na Figura 4.21 verifica-se que os pontos de sondagem F-S (5,00) e E-SEP (2,90) apresentam os valores mais elevados. Das fracções analisadas apenas os resultados da fracção  $C_{<10}-C_{16}$  permitem ser comparáveis com os valores de referência utilizados, para esta fracção os pontos de sondagem F-S (5,00) e E-SEP (2,90) ultrapassam o valor de referência (150 mg/kg).

Estes resultados também podem ser comparados com os níveis de referência da Tabela B das normas de *Ontario* (MEE, 1997b), assim como foram na fase de avaliação detalhada. Estes níveis de referência permitem fazer uma análise comparativa mais completa das amostras das paredes de escavação uma vez que têm estabelecidos níveis para as fracções  $C_{<10}-C_{40}$ . Assim, através dos resultados que se apresentam na Figura 4.19 e 4.21 é possível verificar que a amostra F-S (5 m) superou o valor de referência considerado (5000 mg/kg) para TPH  $C_{>10}-C_{40}$ , onde atingiu o valor de 30000 de mg/kg.

Contudo, a Análise Quantitativa de Riscos (AQR) da fase de avaliação detalhada foi desenvolvida com o pressuposto que cada uma das fracções de TPH ( $C_{10}-C_{16}$ ,  $C_{16}-C_{22}$ ,  $C_{22}-C_{30}$  e  $C_{30}-C_{40}$ ) tinham uma concentração de 21000 mg/kg, tendo sido obtido um risco não inaceitável. Na AQR foi

considerado este valor, uma vez que tinha sido a concentração máxima obtida numa das amostras para TPH  $C_{>10}-C_{40}$  e pretendia-se um cenário bastante conservador (capítulo 4.3.2.).

De acordo com os resultados obtidos, nenhuma das fracções de TPH ( $C_{10}-C_{16}$ ,  $C_{16}-C_{22}$ ,  $C_{22}-C_{30}$  e  $C_{30}-C_{40}$ ) atingiu esse valor, tendo o valor máximo registado sido de 8200 mg/kg para a fracção de TPH  $C_{22}-C_{30}$ , portanto, considerou-se que a presença residual de TPHs constituía um risco não inaceitável.

Apesar de não ter sido inicialmente proposto, após a remoção do solo e a confirmação dos resultados analíticos das amostras da parede de escavação foi aplicado um preparado oxidante (reagente de *Fenton*), com o objectivo de diminuir a concentração de TPH nas paredes da escavação, como medida complementar (Figura 4.22).



**Figura 4.22** – Aplicação de solução oxidante (reagente de *Fenton*) (Fonte: URS, 2007a)

Os solos removidos, que se encontravam na zona envolvente ao volume contaminado, estavam previstos serem reutilizados para reposição na zona escavada. Contudo, dada a natureza argilosa do solo e a precipitação que se fez sentir à data da realização dos trabalhos, tornou este solo inviável para a reposição na zona escavada, e portanto foi decidido proceder à gestão do solo não afectado como resíduo inerte.

A zona escavada foi preenchida com material de aterro, utilizado geralmente em obras de engenharia, de forma a permitir preencher esta zona com materiais de fácil compactação e menos sensível às condições de humidade. Este material foi sujeito a um controlo analítico em relação

aos TPHs, de forma a garantir o controlo da qualidade do material colocado. Na Figura 4.23 apresenta-se uma montagem de várias imagens associadas às fases de preenchimento da zona escavada, substituição de parte do sistema de drenagem de águas pluviais e repavimentação da zona escavada.



**Figura 4.23** – Fases de preenchimento, compactação, substituição parcial do sistema de drenagem de águas pluviais e repavimentação da zona escavada. (Fonte: URS, 2007a)

Paralelamente a estes trabalhos, e enquanto se aguardava o parecer do ex-IR, a TOTAL, de modo a eliminar outra potencial fonte de contaminação posterior, procedeu também à retirada de fuel-óleo presente no reservatório subterrâneo. Este reservatório foi desgaseificado e posteriormente inertizado com recurso a argamassa (80% de areia e 20% de cimento). O acesso ao reservatório também foi fechado.

#### **4.3.5 Avaliação final**

O “Plano de Remediação” tinha como objectivo a eliminação das principais fontes de contaminação, tendo optado pela abordagem de escavação e remoção da zona mais afectada (*“hot spots”*) para deposição em aterro.

Os trabalhos de “remediação” permitiram concluir que a origem da contaminação estaria associada à caixa de visita do sistema de drenagem de águas pluviais existente no local onde se encontrava o separador de hidrocarbonetos, instalado em 2003. Nessa caixa poderão ter ocorrido,

durante vários anos, fugas de hidrocarbonetos de lubrificantes para o solo, por infiltração, muito embora se desconheçam as características desta caixa de visita.

De acordo com a abordagem adoptada foram removidas as principais fontes de contaminação, nomeadamente solos afectados (96,7 t) e substituição parcial do sistema de drenagem de águas pluviais. Foi também retirado o separador de hidrocarbonetos. O local foi preenchido com material cuja ausência de hidrocarbonetos foi devidamente comprovada laboratorialmente.

Para determinar o desempenho da abordagem adoptada foram determinadas as concentrações de TPH nas paredes da escavação, onde se obtiveram concentrações inferiores às consideradas na AQR. Este resultado permite garantir que, para as condições da AQR consideradas, este local está numa situação de inexistência de risco inaceitável.

Deste modo, o Plano de Remediação adoptado atingiu os objectivos de remediação a que se proponha.

Em 2007 a TOTAL, após a conclusão do “Plano de Remediação”, procedeu à comunicação, através de Relatório Final, à APA (já extinto IR).

Ao proprietário foi também entregue o mesmo Relatório Final, juntamente com uma minuta de Declaração de Aceitação das instalações nas actuais condições, tendo conhecimento das limitações a que a instalação está sujeita, segundo a AQR.

## 5. ANÁLISE CRÍTICA DO CASO DE ESTUDO

A TOTAL, como empresa petrolífera, desenvolve actividades que podem apresentar risco de impacte ambiental, nomeadamente contaminações. Em 2005, procedeu à avaliação do estado de contaminação dum armazém de lubrificantes, que durante cerca de 10 anos tinha servido como unidade de produção de lubrificantes. Dessa avaliação concluiu existir uma contaminação do solos.

Com o intuito de devolver a instalação ao proprietário, sem quaisquer riscos ambientais associados, foi realizada uma avaliação de riscos específica para o local, de acordo com as recomendações preconizadas pelo então Instituto dos Resíduos (actualmente integrado na Agência Portuguesa do Ambiente).

Durante os trabalhos de diagnóstico e de remediação levados a cabo pela TOTAL, através de duas empresas especializadas, conforme previamente referido, à instalação de armazenagem de lubrificantes, a partir de 2005, foram obtidos os seguintes resultados:

1. foi detectada uma contaminação a nível do sub solo, sem afectação de águas subterrâneas;
2. a contaminação do solo estendia-se para o parque de estacionamento do condomínio, local também utilizado pelos trabalhadores das instalações de armazenagem de lubrificantes;
3. os contaminantes consistiam em vários compostos, em que os hidrocarbonetos e metais pesados apresentaram as concentrações mais expressivas. O tipo de hidrocarbonetos de cadeias médias a pesadas encontrados é dominante em lubrificantes;
4. a caixa de visita do sistema de águas pluviais foi identificada como a fonte de contaminação primária. A partir desta caixa, os hidrocarbonetos de lubrificantes, derramados em pequenas quantidades, durante anos sucessivos, nas operações de manipulação de carga e descarga que ocorreram nesta zona, terão sido encaminhados para o sistema de drenagem de águas pluviais até à caixa visita infiltrado-se progressivamente no solo;
5. segundo a Análise Quantitativa de Riscos (RBCA) aplicada, esta contaminação não apresenta um risco inaceitável, com as premissas associadas anteriormente referidas;
6. as partes interessadas (entidade oficial e proprietário) foram consideradas nas fases de diagnóstico e remediação;
7. o risco de migração dos contaminantes no solo foi minimizado após a escavação e remoção e sequente aplicação de solução oxidante (reagente *Fenton*);

8. foi eliminada uma potencial fonte de contaminação, o reservatório de fuel-óleo subterrâneo. Após retirada de produto, este foi sujeito a um processo de inertização;
9. as instalações de armazenagem de lubrificantes exploradas pela TOTAL, cujas actividades se realizaram até 2005, foram entregues ao proprietário em 2007.

Durante os trabalhos de avaliação inicial, a fase de recolha de informação veio a demonstrar ter sido insuficiente para a determinação de potenciais fontes de contaminação. O facto de não ter sido disponibilizada informação relativa às práticas, procedimentos e histórico de acidentes, na fase em que a instalação funcionava como unidade de produção; devido à inexistência de plantas das infra-estruturas existentes actualizadas e impossibilidade de obter uma caracterização química dos compostos presentes nos lubrificantes produzidos e armazenados; constituíram um obstáculo para uma avaliação mais célere. Com esta informação, a determinação da principal fonte de contaminação e dos principais contaminantes poderia ter sido mais rápida e, eventualmente, com recurso a menos pontos de sondagem.

A avaliação do local não considerou a composição específica do solo, tal como as características físico-química relevantes, nomeadamente o teor e tipo de argilas e matéria orgânica. Tendo em conta a elevada capacidade de adsorção dos lubrificantes à argila e matéria orgânica, esta caracterização da composição do solo teria sido importante realizar e poderia ser utilizada para estimar a dispersão da contaminação. A composição do solo é também um factor determinante na eficácia de várias técnicas de remediação, pelo que, a existir, poderia ainda ter sido considerada aquando da selecção da técnica de remediação.

Ao nível da fase de avaliação detalhada do local, foram realizadas análises laboratoriais às amostras de solo em laboratórios distintos que, utilizaram métodos analíticos diferentes. Para fazer uma análise correcta só deveriam ser comparados resultados obtidos pelos mesmos métodos analíticos. Por outro lado, alguns dos parâmetros analisados não se encontravam listados nas tabelas de valores de referência utilizados, não permitindo tirar qualquer conclusão. De um modo geral, os planos de amostragem desenvolvidos não foram apresentados ao proponente de forma clara, ficando por especificar alguns dos aspectos determinantes na prossecução do mesmo, nomeadamente critérios da malha de amostragem, número e tipo de amostras, caracterização do tipo de recipientes utilizados para a recolha das amostras e condições de armazenamento e *holding times*.

A utilização do *software Risc 4.03*, modelo de simulação, na determinação do índice de risco, na fase de análise quantitativa de riscos, não foi apresentada ao proponente de forma completa. A ausência de informação relativa aos pressupostos assentes no modelo dificulta o proponente na obtenção de um juízo crítico sobre os resultados obtidos. A interacção entre o proponente e os

especialistas, nesta fase em particular, permitiriam obter um maior grau de confiança na abordagem de avaliação de riscos em solos contaminados.

O facto da instalação se situar sobre um aterro, criou dificuldades na selecção de um ponto de sondagem para a recolha de uma amostra representativa do local (branco), que fosse utilizada como referência na comparação, tendo-se optado por não recolher essa amostra.

Outra dificuldade inerente ao aterro consistiu na determinação dos compostos a analisar no parque de estacionamento do condomínio, correndo o risco de estar a caracterizar uma contaminação de outra origem, distinta das relativas às actividades da TOTAL. Para isso, foram comparadas duas amostras na zona do parque de estacionamento, com uma terceira amostra que se encontrava na zona contaminada nas instalações de armazenagem, e analisadas a um vasto espectro de compostos, segundo a técnica *TerrAtest*.

A demora na obtenção de informação relativa à captação e utilização de águas subterrâneas na região abrangida pela instalação do armazém, levou a que se considerasse que essas águas subterrâneas seriam não potáveis uma vez que todo o município se encontra abastecido por rede de abastecimento pública.

Uma vez que não foi detectada contaminação por hidrocarbonetos nas águas subterrâneas, não foi confirmada a direcção do fluxo das águas subterrâneas.

Apesar de terem sido analisados metais pesados no solo, estes não foram considerados para determinação analítica nas águas subterrâneas. Se, por um lado, os resultados analíticos realizados às amostras de águas subterrâneas confirmaram a inexistência de hidrocarbonetos, o mesmo não se pode concluir no que respeita aos metais.

Muito embora a Análise Quantitativa de Riscos considerada tenha sido conservadora na selecção de dados de entrada, nomeadamente nas concentrações de TPH e tipo de exposição ao contaminante, a AQR tem premissas associadas, e portanto as conclusões só são válidas para essas premissas.

A avaliação de risco específica para o local, embora tenha sido realizada para determinar os riscos para o Homem e ambiente presentes no local, apenas considerou um só cenário, com base no actual uso do solo e águas subterrâneas. As conclusões da avaliação de risco são pois limitadas ao cenário considerado.



No que diz respeito à abordagem de remediação adoptada, escavação e remoção da zona mais afectada (*“hot spots”*) para aterro sanitário, esta apresentou-se, entre as várias soluções, como a mais favorável do ponto de vista logístico e económico. Esta abordagem permitiu, de facto, a eliminação das principais fontes de contaminação, num curto espaço de tempo, de acordo com os objectivos do Plano de Remediação. Por outro lado, esta abordagem na realidade não elimina a contaminação, apenas a transfere, por isso não pode ser considerada como uma técnica de remediação.

Na fase de análise das possíveis abordagens de remediação não foram estimados prazos de duração da técnica nem eficácia do tratamento.

Por motivos logísticos não foi possível considerar a remoção de solos na zona do parque de estacionamento do condomínio. Uma vez que não foi aplicado nenhum modelo de simulação de dispersão de contaminantes nesta zona, não é possível avaliar os possíveis impactes ambientais, no caso de ocorrer alguma alteração no local, nomeadamente face às premissas consideradas na AQR.

A remoção selectiva dos solos afectados e a recolha de amostras desses solos permitiu uma optimização de custos em termos da gestão dos resíduos. Contudo, a solução inicial prevista para enchimento do volume aterrado com o solo escavado não pode ser realizado, tendo, o preenchimento do local escavado com outro solo, aumentado os custos inicialmente previstos.

Apesar de terem sido analisados metais pesados no solo, na fase de avaliação, estes não foram considerados para a determinação analítica das amostras que foram recolhidas nas paredes da escavação. Se por um lado, os resultados analíticos realizados a estas amostras confirmaram a presença de hidrocarbonetos em valores inferiores aos considerados pela AQR, quanto aos metais pesados o mesmo não pode ser concluído.

Para além da escavação e remoção foi realizada uma acção complementar para minimizar o risco de migração de eventuais contaminantes no solo, recorrendo-se à aplicação de uma solução oxidante (reagente *Fenton*). A aplicação deste oxidante foi realizada sem qualquer planeamento ou definição de objectivos específicos.

De entre as técnicas de remediação apresentadas no capítulo 3.5.2, a Atenuação Natural Monitorizada poderia ter sido considerada como uma das soluções para cumprimento aos objectivos do Plano de Remediação, de eliminação das principais fontes de contaminação. Esta técnica poderia ter sido complementada com a solução adoptada de escavação e remoção da

zona mais afectada para aterro sanitário. A combinação destas duas soluções permitiria uma monitorização do processo de biodegradação dos contaminantes ao longo do tempo.

O envolvimento, em todo o processo, do proprietário e da entidade oficial Instituto dos Resíduos, permitiu uma maior transparência e segurança nas várias fases do projecto, conduzindo a um resultado final consensual entre todas as partes envolvidas.

## **5.1 Recomendações**

Caso ocorram alterações à utilização da zona afectada, quer na instalação, quer no parque de estacionamento, tais como, por exemplo, obras que envolvam escavações, onde trabalhadores possam estar em contacto directo com o solo contaminado, deverá ser feita nova avaliação de risco específica para o local.

Apesar da zona afectada não apresentar risco inaceitável é recomendada, como medida de monitorização, a realização de uma análise regular aos solos, nomeadamente nas proximidades da zona que se encontrava mais contaminada. O piezómetro instalado também poderá ser utilizado como ponto de recolha de amostras para monitorização.

Esta monitorização permitirá avaliar a eficácia da abordagem de remediação aplicada, em particular da eficiência da aplicação do oxidante.

A realização de uma análise mais pormenorizada às possíveis abordagens de remediação poderiam ter permitido avaliar a exequibilidade das técnicas de remediação mais exaustivamente, onde a selecção de uma abordagem mais convencional, sem efectiva aplicação de técnica de remediação, poderia ter sido evitada.

## 6. CONCLUSÕES

O petróleo e seus derivados, a médio prazo, continuarão a constituir uma das principais fontes de energia para o Homem. Assim, todas as actividades associadas ao sector petrolífero continuarão a ser consideradas actividades geradoras de contaminação dos solos. De modo a minimizar o risco de contaminação se solos, as empresas do sector deverão apostar, fortemente, nas medidas de prevenção tais como, equipamentos segundo as melhores tecnologias disponíveis; manutenção preventiva a equipamentos e infra-estruturas consideradas como potenciais fontes de contaminação, sistemas de detecção de fugas de produto e de sobreenchimento de reservatórios, pavimentos impermeabilizados com sistemas de retenção eficazes, e formação dos trabalhadores sobre os riscos ambientais associados às suas rotinas de trabalho.

Os solos, como recurso não renovável à escala humana, são um bem valioso cujas funções e usos urge preservar. O passivo ambiental de um dado local, constitui, cada vez mais, um dos factores para a determinação do seu valor económico. A aplicação de metodologias de avaliação e remediação de solos contaminados tornam-se, assim, cada vez mais importantes.

A complexidade associada à contaminação de solos tem levado ao desenvolvimento, internacional, de várias abordagens de avaliação e remediação de solos contaminados. Alguns países europeus, tais como Holanda, Itália, Reino Unido, têm estabelecidas, a nível regulamentar, abordagens de avaliação e remediação de solos contaminados no sentido da avaliação de risco. Contudo, Portugal ainda não estabeleceu uma abordagem para a avaliação e remediação de solos contaminados.

A existência de uma grande variedade de técnicas de remediação de solos demonstra os desenvolvimentos tecnológicos realizados, com o objectivo de atingir uma maior eficiência e eficácia nos processos. As soluções de remediação tendem a ser específicas para a contaminação do local, e não ser utilizadas de forma padronizada. A combinação de várias técnicas de remediação constitui uma das soluções específicas para solos contaminados.

A nível nacional a divulgação e partilha de informação sobre a contaminação de solos é escassa. A ausência de legislação específica para a avaliação e remediação de solos contaminados, associada à existência de poucos especialistas qualificados nesta matéria, e baixa capacidade analítica instalada em rotina, tem dificultado a realização de trabalhos de avaliação e remediação de solos contaminados.

Deste modo, qualquer proponente que se confronte com a necessidade de proceder a uma avaliação e remediação de solos contaminados confronta-se com as seguintes questões:

- qual a abordagem de avaliação e remediação a adoptar?
- quem está devidamente habilitado para realizar este trabalho?
- quais as garantias, no final do processo, que os trabalhos foram devidamente realizados?

Considerando que os proponentes, geralmente, não dispõem de conhecimentos específicos nesta matéria, têm que contar com todo o *know-how* das empresas especialistas contratadas, tal como aconteceu no caso de estudo apresentado neste trabalho. Daí a importância da selecção de uma empresa especializada, com demonstrações dadas para a realização deste tipo de trabalhos, ser crucial.

Na ausência de regulamentos nacionais de carácter vinculativos torna-se determinante o envolvimento de entidades oficiais e comunidade local nos processos de avaliação e remediação de solos contaminados. Como tal, carecem sempre de uma comunicação estreita entre o proponente e todas as partes envolvidas.

No caso de estudo apresentado neste trabalho, foi concluído, pelas empresas especialistas contratadas pela TOTAL, que o armazém de lubrificantes, explorado pela TOTAL durante cerca de 16 anos, estava contaminado apesar de não constituir um risco inaceitável para a saúde humana. Contudo, a TOTAL realizou acções complementares de remediação para minimizar o impacte ambiental associado à contaminação, como sugerido pela empresa especializada contratada. Esta abordagem reflecte as limitações da aplicação da avaliação de risco, face a abordagens mais conservadoras, tais como a eliminação total de solos contaminados. Assumindo que Portugal, à semelhança de alguns países europeus, adopta, a nível regulamentar, uma abordagem de avaliação de risco, os proponentes aplicarão esta abordagem com um maior grau de confiança.

A regulamentação nacional dos processos de avaliação e remediação de solos, que deverá ocorrer em breve, trará, à partida, um maior rigor, exigência e transparência na realização destes trabalhos. Deste modo, contribuirá para o desenvolvimento de mais especialistas na área e mais informação neste domínio.

## 7. BIBLIOGRAFIA

- EEA (2007). *Progress in management of contaminated sites* (CSI 015). Agência Europeia do Ambiente.  
[http://themes.eea.europa.eu/IMS/ISpecs/ISpecification20041007131746/Assessment1152619898983/view\\_content](http://themes.eea.europa.eu/IMS/ISpecs/ISpecification20041007131746/Assessment1152619898983/view_content) (acedido em Fevereiro 2008)
- APA (2007a). *Relatório do Estado do Ambiente 2006, Portugal*. Agência Portuguesa do Ambiente, Portugal, 28 páginas.
- APA (2007b). *Solos Contaminados*.  
[http://www.iambiente.pt/portal/page?\\_pageid=73,1&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://www.iambiente.pt/portal/page?_pageid=73,1&_dad=portal&_schema=PORTAL)  
(acedido em Setembro 2007)
- APA (2008). *Solos*.  
[http://www.apambiente.pt/portal/page?\\_pageid=73,1&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://www.apambiente.pt/portal/page?_pageid=73,1&_dad=portal&_schema=PORTAL)  
(acedido em Março 2008)
- ATSDR (1997). *Toxicological Profile for Hydraulic Fluids*. Georgia, 1-3, 233-241  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp99.pdf>. (acedido em Fevereiro 2008)
- ATSDR (1999). *Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons*. Georgia, 1-2,17-18,E20-E26 . <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp123.html>. (acedido em Fevereiro 2008)
- ATSDR (2008). *Toxicological profiles*. Agency for toxic substances and disease registry.  
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html#b>. (acedido em Fevereiro 2008)
- Castelo-Grande, T.; Augusto, P.A.; Barbosa, D. (2007). Técnicas de Descontaminação de Solos: Uma Revisão. Dossier Comunicações, Ingenium, **98** (2007):126-131.
- CCE (2002). *Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões. Para uma estratégia temática de protecção do solo, COM(2002) 179 final*. Comissão das Comunidades Europeias, Bruxelas.

- CCE (2006a). *Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões. Estratégia temática de protecção do solo, COM(2006) 231 final*. Comissão das Comunidades Europeias, Bruxelas.
- CCE (2006b). Comissão das Comunidades Europeias, Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social e ao Comité das Regiões. *Proposta de Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho que estabelece um Quadro para a protecção do solo e altera a Directiva 2004/35/CE, COM(2006) 232 final*, Bruxelas.
- CLARINET (2002). *Sustainable Management of Contaminated Land: An Overview*. Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies, 3- 4. [http://www.clarinet.at/library/rblm\\_report.pdf](http://www.clarinet.at/library/rblm_report.pdf) (acedido em Fevereiro 2008)
- Deuren J. V., Lloyd T., Chhetry S., Liou R., Peck J., (2002). *Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, 4th Edition*. DACA31-99-D-0045, Delivery Order 0004. <http://www.frtr.gov/matrix2/section1/toc.html> (acedido em Fevereiro 2008)
- EDM (2008). *Descrição da Concessão para Recuperação Ambiental*. Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA. <http://www.edm.pt/html/descricao.htm> (acedido em Março 2008)
- ELF (1992). *Lubricants and Industrial Maintenance*. Elf Industrial Lubricants, 15-21.
- Environment Agency (2003). *Fact Sheet for RISC*. (FS-04). Environment Agency of United Kingdom. [http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/acrobat/ep152\\_risc.pdf](http://www.environment-agency.gov.uk/commondata/acrobat/ep152_risc.pdf) (acedido em Março 2008)
- EPA (1989). *Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I Human Health Evaluation Manual (Part A) Interim Final*. US Environmental Protection Agency. Publication EPA/540/1-89/002, Washington. 287 p.
- EPA (1996). *How to Effectively Recover Free Product At Leaking Underground Storage Tank Sites: A Guide for State Regulators*. US Environmental Protection Agency (EPA 510-R-96-001). <http://epa.gov/OUST/pubs/fprg.htm> (acedido em Março 2008)

- EPA (1999a). *Understanding Oil Spills And Oil Spill Response..* US Environmental Protection Agency (EPA 540-K-99-007).
- EPA (1999b). *Behaviour of Hydrocarbons in the Surface – Chapter III.* US Environmental Protection Agency  
[http://www.epa.gov/OUST/pubs/fpr\\_c3.pdf](http://www.epa.gov/OUST/pubs/fpr_c3.pdf) (acedido em Fevereiro 2008)
- EPA, (2004). *How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites A Guide for Corrective Action Plan Reviewers*, US Environmental Protection Agency. (EPA 510-R-04-002).  
<http://www.epa.gov/oust/pubs/tums.htm> (acedido em Fevereiro 2008)
- EPA (2007a). *EPA Region 6 Human Health Medium-Specific Screening Levels*, US Environmental Protection Agency. Texas, 2-3.
- EPA (2007b). *Soil Contamination.* US Environmental Protection Agency.  
<http://www.epa.gov/superfund/students/wastsite/soilspil.htm> (acedido em Fevereiro 2008)
- EPA (2007c). *Site Conceptual Model.* US Environmental Protection Agency. -  
[http://epa.gov/Region8/r8risk/hh\\_scm.html](http://epa.gov/Region8/r8risk/hh_scm.html) (acedido em Fevereiro 2008)
- EPA (2007d). *Types of Refined Petroleum Products.* US Environmental Protection Agency  
<http://www.epa.gov/emergencies/content/learning/refined.htm> (acedido em Fevereiro 2008)
- EQM (2004). *User's Guide for Evaluating Subsurface Vapor Intrusion into Buildings.* EQM - Environmental Quality Management, Inc. Washington, D.C..
- FWEBCB (1998). *Overview Of Thermal Desorption Technology.* Contract Report CR 98.008-ENV. Naval Facilities Engineering Service Center, California, 27 pp.
- Goldstein, B. D; Henifin, M. S. (2000). *Reference Manual on Scientific Evidence, Second Edition - Reference Guide on Toxicology.* Federal Judicial Center Washington D. C., 401-437.
- Hígidos (2005). *Estudo de Contaminação de Solos do Armazém no Feijó.* Hígidos, Sistemas de Engenharia Ambiental, SA., Lisboa.

- Hígidos (2005a). *Estudo Complementar de Contaminação de Solos do Armazém no Feijó*. Hígidos, Sistemas de Engenharia Ambiental, SA., Lisboa. 30 pp
- IP (2000) *Coryton Refinery - Refining Processes*. Institute of Petroleum. <http://www.energyinst.org.uk/education/coryton/page7.htm> (acedido em Março, 2008)
- JOINT (2005). *Risk Based Management of Contamination and Protection of the soil System in Urban Environments*. Joint Technical Approach for Soil and Groundwater Quality Management. Stuttgart, 12 p. <http://www.eugris.info/newsdownloads/JOINT%20Research%20Agenda.pdf> (acedido em Março 2008)
- Khan, F. I. , Husain T., Hejazi R. (2004). *An overview and analysis of site remediation technologies*. Journal of Environmental Management, **71** (2004) 95–122.
- LMR (sem data). Lubricants Market Research [http://www.researchwikis.com/Lubricants\\_Market\\_Research](http://www.researchwikis.com/Lubricants_Market_Research) (acedido em Fevereiro 2008)
- MEE (1997a). *Guideline for Use At Contaminated Sites in Ontario*. Ontario Ministry of Environment and Energy. Ontario, 10-15:45-72
- MEE (1997b). *Guideline for Use At Contaminated Sites in Ontario. Appendix 1- Summary of approvals information*. Ontario Ministry of Environment and Energy. Ontario, A13-A18.
- MEE (2004). *Soil, Ground Water and Sediment Standards for Use Under Part XV.1 of the Environmental Protection Act*. Ontario Ministry of Environment and Energy. Ontario, 11-16.
- MEI (2007). *Caracterização Energética Nacional* Ministério da Economia e Inovação [http://194.65.153.232/mei/document/Caracterizacao\\_Energetica\\_Nacional.pdf](http://194.65.153.232/mei/document/Caracterizacao_Energetica_Nacional.pdf). (acedido em Fevereiro 2008)
- Mindrisz, A. C. (2006). *Avaliação da Contaminação da Água Subterrânea de Poços Tubulares, por Combustíveis Fosséis, no Município de Santo André, São Paulo: Uma Contribuição à Gestão Ambiental – Tese de Doutorado*. São Paulo, 59-63



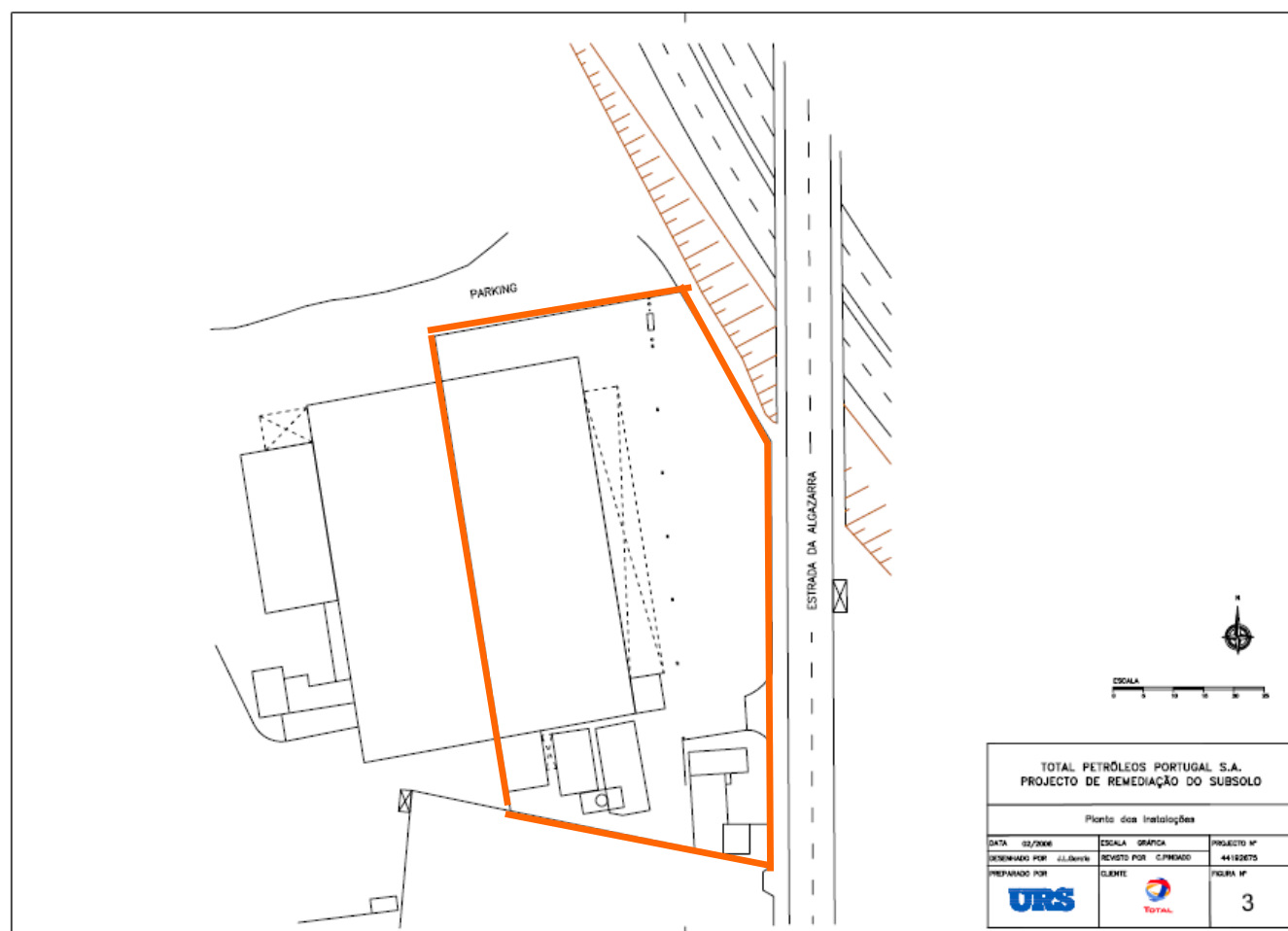
- Morrison, R.; Boyd, R. (1996). *Química Orgânica – 13ª Edição*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 110-111:513-515.
- Nathanail, P. C.; Bardos, R. P. (2004). *Reclamation of Contaminated Land*. Wiley, England, 109-201:
- OPEP (2007). *World Oil Outlook 2007.*, Organização dos Países Exportadores de Petróleo. Áustria 1-3,20-25,30-33,35-59,88-89,109-113.
- Pierzinski, G. M.; Sims, J. T.; Vance, G. F.; (2000). *Soils and environmental quality* (Second edition). CRC Press LLC, Florida, 459, 274-287
- PLVPQ. (2008). Química, Processos de Separação – Destilação - Caso de Estudo. Portal de Engenharia Química.  
[http://vega.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com\\_content&task=view&id=224&Itemid=415](http://vega.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=224&Itemid=415) (acedido em Fevereiro 2008)
- Silva, S.S.; Silva, D. N.; Chiavone-Filho, O. (2006). *Remediação de Solos Contaminados com Hidrocarbonetos usando os Reagentes de Fenton*. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, p 1-3.
- Singh, A.; Ward, O.; (Eds) (2004). *Applied Bioremediation and Phytoremediation*. Springer, Germany pp 1-11:13-15
- Stegmann, R., Brunner, G.; Calmano, W.; Matz, G. (Eds) (2001). *Treatment of Contaminated Soil – Fundamentals, Analysis, Applications*. Germany, 181-187,300-307, 417-432,567-582
- TOTAL (2007). *TOTAL LUBRIFIANTS – LTT1 Technical Training*.
- TPHCWG (1997a). *Development of Fraction Specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) – Volume 4*. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group. Amherst Scientific Publishers, Massachusetts, 1-7: 8-31.
- TPHCWG (1997b). *Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations - Volume 3*. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group. Amherst Scientific Publishers, Massachusetts, 48-68.

- TPHCWG (1998). *Composition of Petroleum Mixtures – Volume 2*. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Amherst Scientific Publishers, Massachusetts.
- URS (2006). *Relatório de Investigação do Subsolo e Proposta de Actuações Para o Terreno da TOTAL, Feijó – Portugal*. URS Espanha, 35 pp.
- URS (2007a). *Relatório de Acções de Remediação, TOTAL-Feijó*. URS Espanha, 14 pp.
- URS (2007b). *Adenda - Relatório de Acções de Remediação, TOTAL-Feijó*. URS Espanha, 3 pp.
- Vik E. A., Bardos, P. (2002a). *Remediation of Contaminated Land Technology Implementation in Europe - A report from the Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies*. Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies 1-50.
- Wang Z. , Hollebone, B.P., Fingas M., Fieldhouse B., Sigouin L., Landriault M., Smith P., Noonan J., Thouin, G. (2003). *Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum Products:1. Composition and Properties of Selected Oils*. National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development United States Environmental Protection Agency, Canada.
- Widada J, Nojiri H, Omori T. (2002). *Recent developments in molecular techniques for identification and monitoring of xenobiotic-degrading bacteria and their catabolic genes in bioremediation*. Applied Microbiology and Biotechnology, 60:45–59.
- WTIC (1997). *Site Remediation Technologies: A Reference Manual Contaminated Sites Management Working Group*. Water Technology International Corp . Ontario, 123 pp
- Yong, R. N.; Mulligan, C. N.; (2003). *Natural Attenuation of contaminants in soils*. CRC Press LLC, USA.
- Zhu, X.; Venosa, A. D.; Suidan, M. T. (2004). *Literature Review on the Use of Commercial Bioremediation Agents for Cleanup of Oil Contaminated Estuarine Environments*. United States Environmental Protection Agency (EPA/600/R-04/075) Cincinnati, 1-2,4-12.44-45. <http://epa.gov/OEM/docs/oil/edu/litreviewbiormd.pdf> (acedido em Março 2008)

## **8. ANEXOS**



## ***Anexo 1 Registos relativos à área do caso de estudo***



**Figura A 1** - Planta de localização das instalações de armazenagem exploradas pela TOTAL (Fonte: adaptado de URS, 2006)



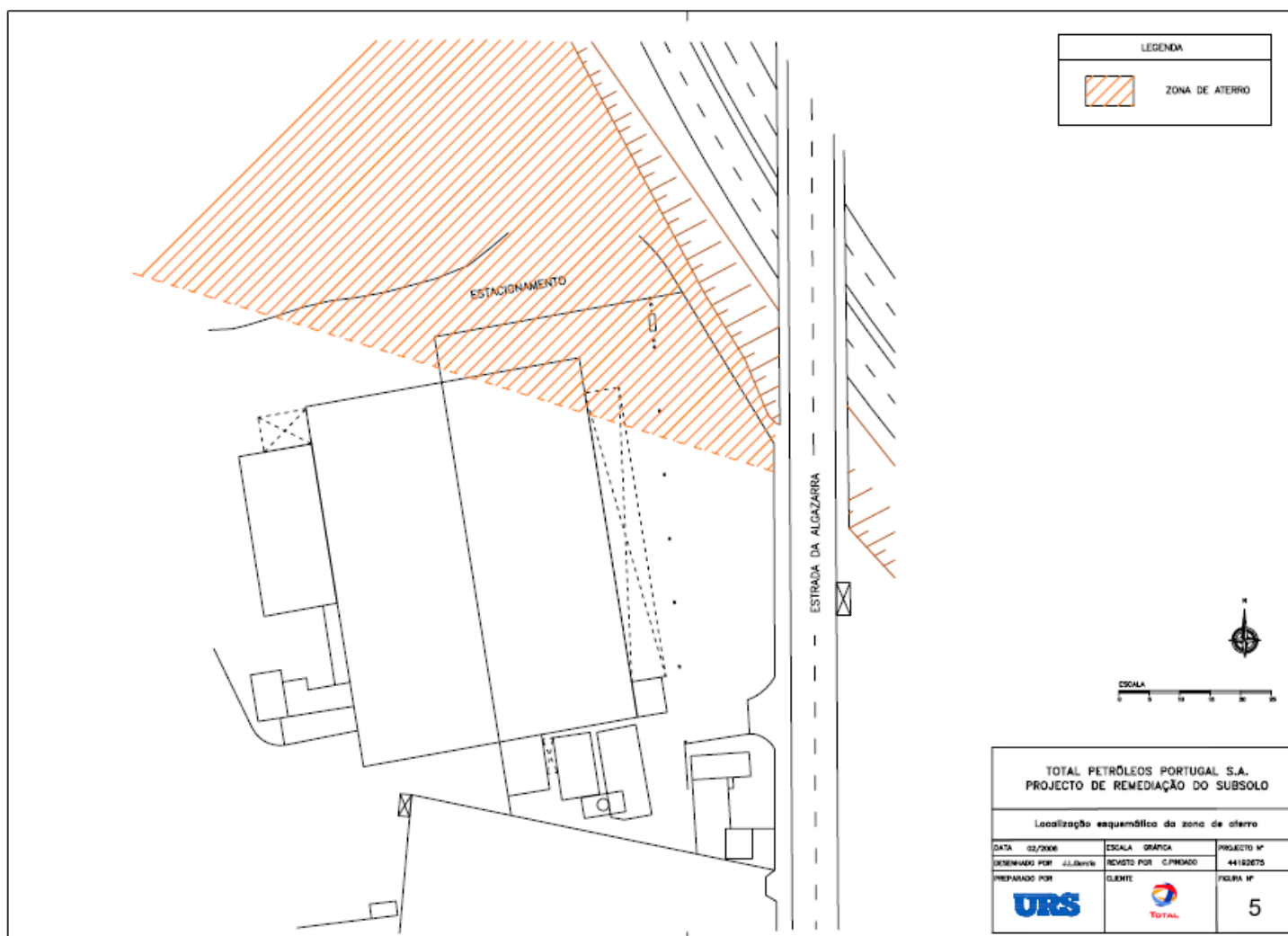
**Figura A 2** – Fotografia aérea da zona onde se insere a instalação de armazenagem explorada pela TOTAL, e m 1967 (Fonte: adaptado de URS, 2006)



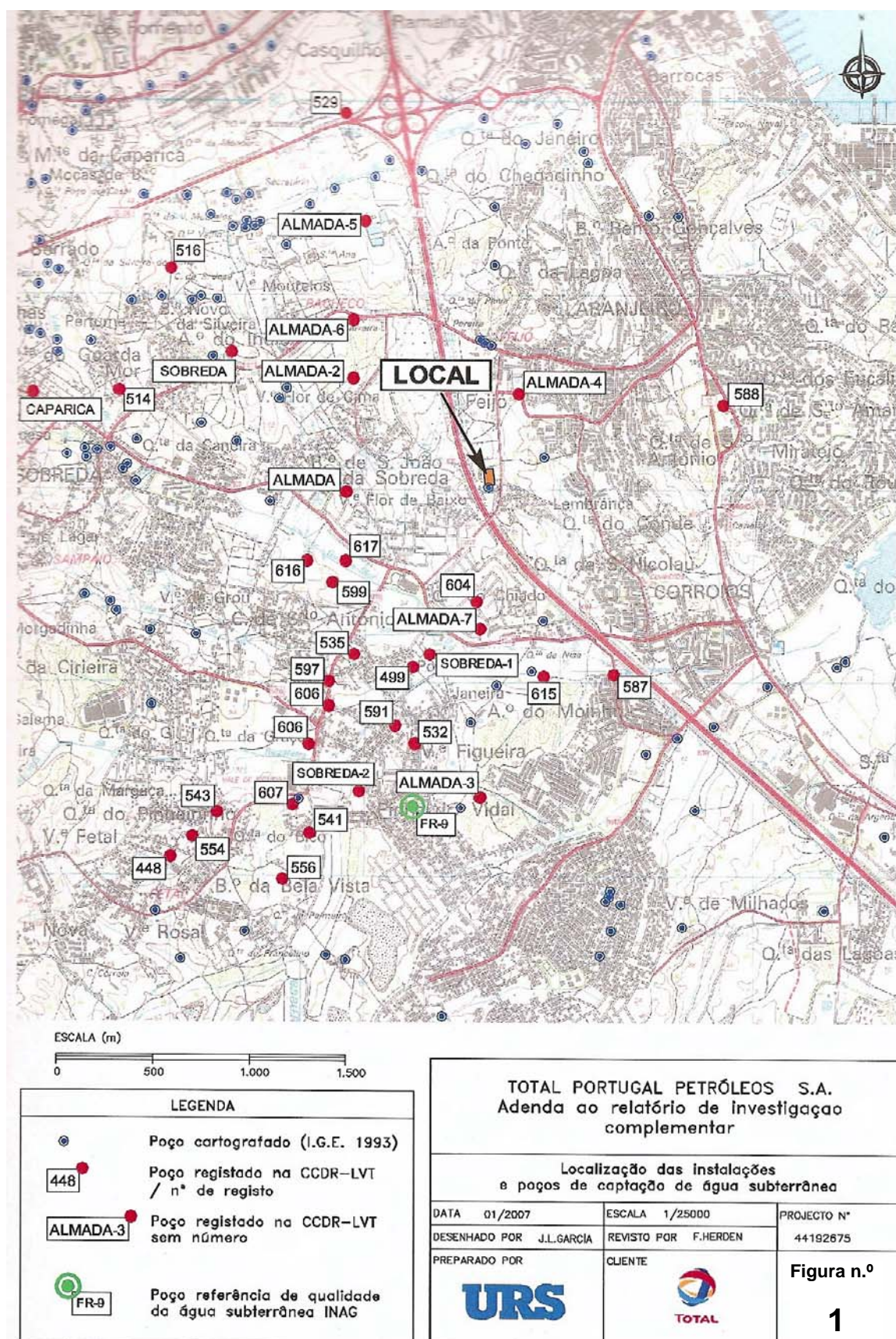


**Figura A 3** – Fotografia aérea da zona onde se insere a instalação de armazenagem explorada pela TOTAL, em 1989 (Fonte: adaptado de URS, 2006)





**Figura A 4 – Localização da zona de aterro (Fonte: URS, 2006)**



**Figura A 5 - Localização das instalações e poços de captação de água subterrânea**  
(Fonte: URS, 2007b)

***Anexo 2 Informação relativa à fase de avaliação de risco específica do local***





**Figura A 6**— Representação da perfuração de pontos de sondagem (Fonte: Hígidus, 2005b)



**Figura A 7** - Medição de compostos orgânicos voláteis *in situ* através do PID (Fonte: URS, 2005b)



**Figura A 8** – Caixa com o testemunho de sondagem F21 (Fonte: URS, 2006)

**Quadro A 1**– Propriedades e parâmetros de da zona afectada e de construção para os cálculos da AQR

Propriedades da zona não saturada		
Porosidade total (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0,25	Valor de referência para gravas e areias
Conteúdo volumétrico em água (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	0,1	Valor de referência para gravas e areias
Densidade específica do solo (g/cm <sup>3</sup> )	1,7	Valor de referência
Distância do subsolo afectado ao nível do solo	1	Distância mínima detectada
Parâmetros de construção do edifício		
Área da instalação I(m <sup>2</sup> )	50	Hipóteses
Volume total do edifício (m <sup>3</sup> )	250	Altura média 2,5 m/planta
Intercâmbio de ar (dia <sup>-1</sup> )	20	Valor de referência para zonas comerciais
Espessura dos cimentos (m)	0,15	Valor de referência para zonas comerciais
Percentagem de fissuras (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	1,00E-03	Valor de referência ASTM
Porosidade de fissuras	0,25	Valor de referência ASTM
Conteúdo volumétrico em água das fissuras	0	Valor de referência ASTM

(Fonte: URS, 2006)

**Quadro A 2** - Propriedades do receptor e via de exposição consideradas no cenário para os cálculos do índice de risco

Propriedades	Trabalhador	Referência
<b>Propriedades gerais</b>		
Peso médio do receptor (kg)	70	ECETOC, 2001
Esperança de vida (anos)	70	ECETOC, 2001
<b>Propriedades inalação</b>		
Inalação interiores (m <sup>3</sup> /h)	2,0	Ambiente interior. EPA 1997
Tempo em interiores (h/dia)	8	Horário de trabalho
Factor de retenção do pulmão (-)	1	Valor de referência
Frequência de exposição (eventos/ano)	250	Dias úteis
Duração da exposição (anos)	25	ECETOC, 2001

ECETOC, 2001: European Center for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals "Exposure Factors Sourcebook for European Populations (with Focus on UK Data)". Technical Report No. 79, June 2001.

US EPA, 1997 United States Environmental Protection Agency, "Exposure Factors Handbook", 1997

(Fonte: URS, 2006)

**Quadro A 3** - Propriedades toxicológicas utilizadas nos cálculos do índice de risco para o cenário considerado

Composto químico	Fonte Toxicológica	Classificação cancerígena EPA	Sfi (mg/kg-d) <sup>-1</sup>	RfDi (mg/kg-d)	SFo (mg/kg-d) <sup>-1</sup>	RfDo (mg/kg-d)
Alifáticos C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	TPHCWG	D	nc	0,286	nc	1,00E-01
Alifáticos C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub>	TPHCWG	D	nc	0,286	nc	1,00E-01
Alifáticos C <sub>22</sub> -C <sub>30</sub>	TPHCWG	D	nc	ND	nc	2,00E+00
Alifáticos C <sub>30</sub> -C <sub>40</sub>	TPHCWG	D	nc	ND	nc	2,00E+00
Aromáticos C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub>	TPHCWG	D	nc	5,71E-02	nc	4,00E-02
Aromáticos C <sub>12</sub> -C <sub>22</sub>	TPHCWG	D	nc	5,71E-02	nc	4,00E-02
Aromáticos C <sub>22</sub> -C <sub>30</sub>	TPHCWG	D	nc	ND	nc	3,00E-02
Aromáticos C <sub>30</sub> -C <sub>40</sub>	TPHCWG	D	nc	ND	nc	3,00E-02

Sfi/o: factor pendente por inalação/oral, RfDi/o: dose de referência por inalação/oral.

nc, composto não cancerígeno.

IRIS: Integrated Risk Information System. TPHCWG: Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group. CALEPA: California Environmental Protection Agency. ATSDR: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Classificação EPA: A – cancerígeno para o ser humano, B1 ou B2 – provavelmente cancerígeno para seres humanos, C – possivelmente cancerígeno para seres humanos, D – não classificável como cancerígeno para seres humanos, E – evidência de não cancerígeno para seres humanos.

ND – não existem dados disponíveis.

(Fonte: URS, 2006)